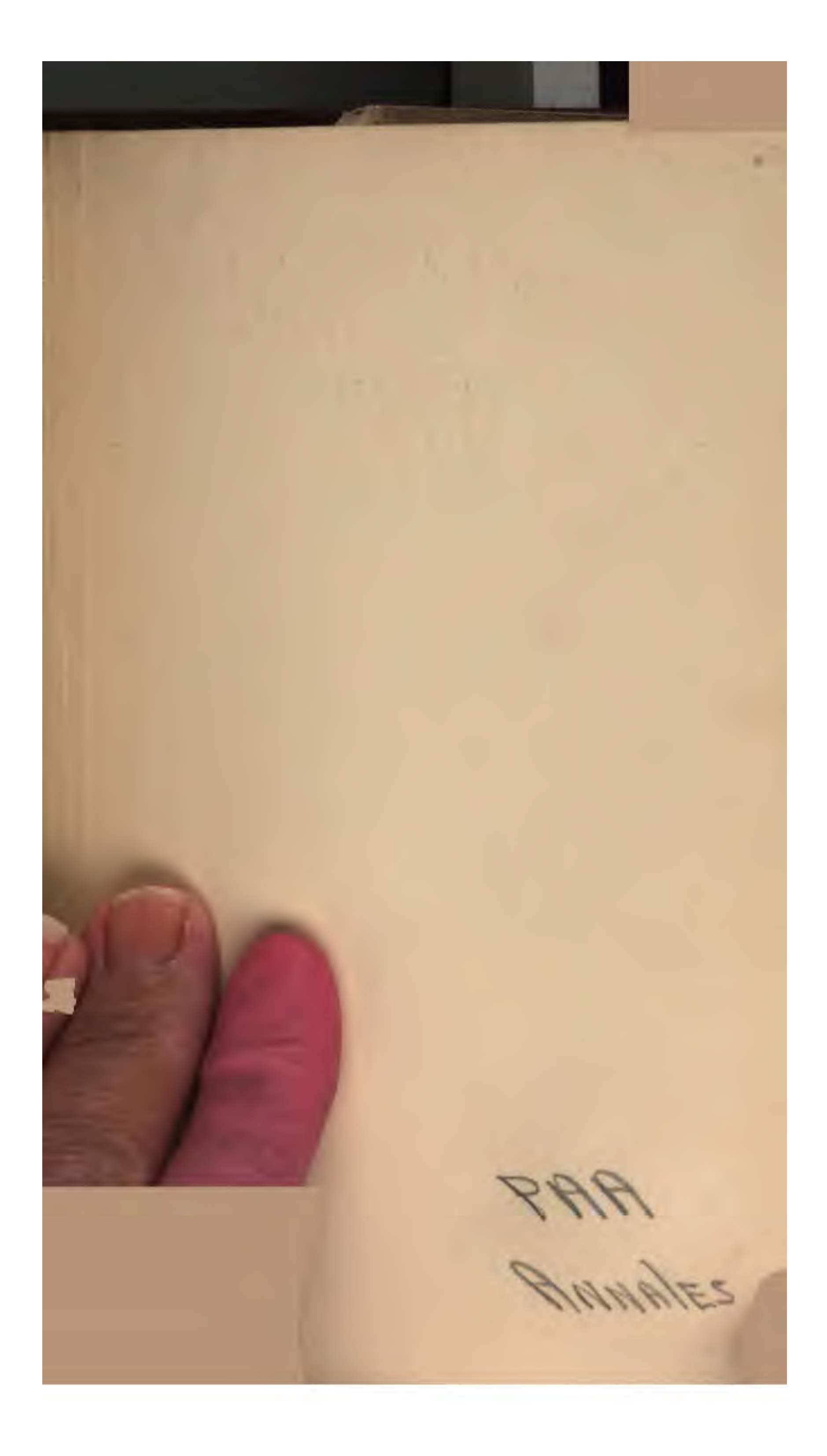

RCH LIBRARIES
06274241 0


PAA
Annales

[redacted]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1876.

[redacted]

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME IX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Place de l'École-de-Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1876



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES ACIDES POLYBASIQUES.

PREMIER MÉMOIRE.

SUR LA CONSTITUTION DES SELS ET DES ACIDES DISSOUS;

PAR M. BERTHELOT.

1. Les études accomplies dans ces derniers temps, par les méthodes thermiques, ont conduit à des notions nouvelles sur les caractères des acides et des bases et sur leur énergie relative. Celle-ci, en effet, peut être appréciée d'après le degré inégal de la décomposition des sels mis en présence de l'eau, à dose progressivement croissante; décomposition qui se traduit par des dégagements ou des absorptions de chaleur. Les acides forts et les bases fortes, dissous à l'avance et séparément dans une proportion d'eau convenable et unis à équivalents égaux, forment des sels neutres stables, en dégageant une quantité de chaleur à peu près constante pour les divers acides et bases de cette catégorie, et qui ne varie guère par l'addition d'une nouvelle proportion d'eau, ou d'une base, soit identique, soit différente de celle qui est déjà entrée en combinaison. D'où je conclus que l'eau ne tend pas à séparer un tel acide et une telle base, au moins d'une manière appréciable. Tels sont les chlorures, les azotates, les sulfates neutres formés par les alcalis fixes.

2. Les acides faibles se distinguent, parce qu'ils for-

ment dans leur union avec les bases, même avec les bases fortes, des sels décomposables par l'eau; je dis décomposables d'une manière progressive, croissante avec la proportion d'eau, mais décroissante avec la proportion de base ou d'acide excédant.

La marche de cette décomposition n'est pas toujours la même : tantôt elle augmente peu à peu, soit indéfiniment, soit jusque vers une certaine limite, avec la dose de l'eau. Voilà ce que j'ai observé dans l'étude des borates, des carbonates, des cyanures, des sulfures, des phénates alcalins, et même dans l'étude des sels des acides gras : acétates, butyrates, valérianates, qui forment la transition entre les sels des acides forts et ceux des acides faibles.

Tantôt, au contraire, la décomposition du sel neutre est accomplie presque intégralement par les premières additions d'eau; de telle façon que le thermomètre signale aussitôt une absorption de chaleur, à peu près égale au dégagement accompli dans la formation initiale du sel alcalin : tel est le cas des alcoolates alcalins, c'est-à-dire des combinaisons alcalines dérivées de l'alcool ordinaire, de la mannite, de la glycérine, etc. ([1]).

3. Ajoutons que l'action décomposante de l'eau sur les sels est plus marquée, comme on devait s'y attendre, quand les sels sont formés par les bases faibles, telles que les oxydes métalliques. Pour de tels sels, la décomposition est évidente, même lorsqu'ils sont formés par des acides forts, et mieux encore par des acides faibles ([2]).

Les sels ammoniacaux formés par les acides forts donnent aussi quelques indices d'une décomposition, qui devient bien plus manifeste avec les acides faibles : le car-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 291 et 461; 5e série, t. VI, p. 33.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 458, 467, 474; t. XXX, p. 145.

bonate neutre d'ammoniaque et le phénate de la même base, par exemple, étant décomposés bien plus rapidement par l'eau que les carbonates et les phénates des alcalis fixes. J'ai tiré parti de cette circonstance pour constater la formation du carbonate d'ammoniaque, par voie de double décomposition entre les carbonates alcalins et les azotate, chlorhydrate, sulfate d'ammoniaque dissous. Je crois avoir démontré ([1]) que la base forte et l'acide fort s'unissent de préférence pour former le sel le plus stable, dans les dissolutions, en laissant l'acide faible à la base faible : ce qui est une conséquence nécessaire de l'état de décomposition nul ou moins avancé du sel formé par l'acide fort et la base forte.

4. Quelques mots sur les hypothèses à l'aide desquelles on peut rendre compte de l'action inégale de l'eau sur les sels des acides forts et des acides faibles. Il ne serait pas impossible que la stabilité des sels alcalins des acides forts fût due à la circonstance suivante : la formation des hydrates définis résultant de l'union de l'eau avec l'acide et la base, pris séparément et dans les conditions des expériences, dégagerait une somme de chaleur moindre que la formation du sel neutre lui-même. Réciproquement, si les sels alcalins des acides faibles sont décomposés par l'eau, c'est peut-être à cause de la prépondérance des effets thermiques réunis, dus à la formation des hydrates de l'acide et de la base, sur ceux qui résultent de la formation du sel neutre. A la vérité, la décomposition demeure incomplète; mais cette circonstance s'explique en admettant que les hydrates de l'acide et de la base sont en partie disso-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 503. — La décomposition du sulfocarbonate de potassium dissous par les sels ammoniacaux, observée récemment par M. Rommier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 1386), est un phénomène du même ordre.

PAA
Annales

[redacted]

[redacted]

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1876.

---

méthodique que nous avons adoptée dans cette étude, marche qui s'applique à tous les cas analogues. Nous avons d'abord examiné les combinaisons de l'acide citrique avec un alcali fixe, la soude; avec un alcali volatil, l'ammoniaque, qui représente une base plus faible; enfin avec une terre alcaline, la baryte, qui donne lieu à des composés insolubles; ces combinaisons ont été effectuées par équivalents successifs de la base, depuis un jusqu'à trois et au delà. Nous avons défini ensuite les effets de la dilution sur ces sels, spécialement sur les citrates tribasiques; puis nous avons fait agir sur un seul équivalent d'acide citrique deux bases successivement, la soude et l'ammoniaque; enfin nous avons étudié les déplacements réciproques de l'acide citrique et des acides chlorhydrique, azotique et acétique, mis en conflit vis-à-vis d'une même base alcaline, déplacements qui caractérisent très-nettement les forces relatives de ces divers acides.

2. *Acide citrique et soude :*

$C^{12}H^{8}O^{14}$ ($1^{éq}$ ou $192^{gr} = 6^{lit}$)

			Cal	
+ Na O [1]	à 15°	dég.	+ 12,60	soit pour Na O : 12,60
+ $1\frac{1}{2}$ Na O	17°	»	+ 19,00 et + 18,90	soit pour Na O : 12,67
+ $1\frac{1}{2}$ Na O	9°	»	+ 19,12	
+ 2 Na O	9°	»	+ 25,54	soit pour Na O : 12,77
+ $2\frac{1}{2}$ Na O	10°	»	+ 32,17	soit pour Na O : 12,87
+ 3 Na O	10°	»	+ 38,76	soit pour Na O : 12,92

Ces résultats numériques s'accordent avec ceux qui ont été observés, il y a quelque temps, par M. Thomsen, sauf de légères différences attribuables à la diversité des concentrations et des températures.

Au delà de ces proportions de base et à ce degré de dilution, les effets que nous avons observés ne sont plus

(1) $1^{éq} = 2^{lit}$.

mesurables avec certitude. Mais, si l'on emploie un acide citrique plus concentré, le quatrième équivalent de soude dégage une quantité de chaleur très-notable

$C^{12}H^{5}Na^{3}O^{14}$ ($1^{éq} = 3^{lit}$)
+ NaO ($1^{éq} = 1^{lit}$) à 13 degrés, dégage......... + 0,78

Cette liqueur étendue avec son volume d'eau absorbe. − 0,70

Une seconde dilution pareille a donné lieu seulement à une variation de 2 millièmes de degré, c'est-à-dire comprise dans les limites d'erreur des expériences. On a trouvé encore

$C^{12}H^{5}Na^{3}O^{14}$ ($1^{éq} = 3^{lit}$)
+ 2NaO ($1^{éq} = 1^{lit}$) à 13 degrés............. + 0,85

Ces derniers résultats ne s'accordent plus avec ceux que M. Thomsen a publiés pour la réaction d'un excès de base (6NaO) sur l'acide citrique (*Annales de Poggendorff*, CXL, 501 et 509), nombres d'après lesquels cette action, opérée avec des liqueurs 5 fois aussi étendues, donnerait un excès thermique de $+ 3^{Cal},43$ sur la formation du citrate tribasique. Mais cet excès est obtenu en faisant la différence entre deux nombres beaucoup plus grands; tandis que nous avons pris soin de faire agir directement la soude sur le citrate tribasique et dans des liqueurs plus concentrées, ce qui accroît la proportion du citrate tétrabasique et par suite la chaleur dégagée. Aussi croyons-nous devoir attribuer l'écart entre nos résultats et ceux du savant professeur danois à quelque erreur commise par lui, soit dans le dosage de l'acide, soit dans les mesures thermiques.

On peut déduire les conséquences suivantes de nos expériences :

1° 1 molécule d'acide citrique dissous, $C^{12}H^{8}O^{14} = 192^{gr}$, dégage, en présence de 3 équivalents de soude,

$$(NaO = 31^{gr}),$$

une quantité de chaleur triple à peu près de celle que dégagerait 1 molécule d'acide acétique, soit $12,9 \times 3$, au lieu de 13,3 : c'est là une propriété caractéristique des acides tribasiques, dont 1 molécule équivaut à 3 molécules monobasiques. M. Thomsen avait déjà fait la même remarque.

2° Les 3 équivalents de soude successivemet ajoutés dégagent des quantités de chaleur très-voisines; ce qui signifie que la formation des citrates acides, au moyen du citrate tribasique et de l'acide libre, ne met en jeu que des quantités de chaleur fort petites. La même chose arrive d'ailleurs pour les oxalates, tartrates, acétates, valérianates acides; mais pour ces deux derniers sels (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 341), le phénomène résultant est un dégagement de chaleur; tandis que pour les oxalates, tartrates, citrates, c'est une légère absorption de chaleur. Cette petitesse de la chaleur mise en jeu dans la formation des sels acides dissous est due, comme M. Berthelot l'a établi [1], à certaines compensations entre les chaleurs de dissolution des acides et de leurs sels; car la formation des sels acides cristallisés au moyen de leurs composants solides, c'est-à-dire au moyen de l'acide et du sel neutre, dégage toujours de la chaleur.

3° En présence d'une quantité convenable d'eau, la chaleur dégagée n'est pas accrue notablement par la présence d'un excès de base supérieur à 3 équivalents.

Mais la chaleur dégagée varie au contraire très-sensiblement si l'on emploie cet excès de base dans des liqueurs plus concentrées. C'est là un résultat prévu par la théorie; car l'acide citrique est un corps à fonction mixte,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 440 5e série, t. IV, p. 190.

acide tribasique et alcool monoatomique

$$C^{12}H^{6}(H^{2}O^{2})(O^{4})^{3}.$$

Or les propriétés acides subsistent, quelle que soit la dilution des sels ; tandis que les alcoolates alcalins sont détruits par la présence d'une masse d'eau suffisante (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 297 et 324). Tel est précisément le phénomène pour le citrate tétrabasique.

4° C'est en raison de cette circonstance, c'est-à-dire de la stabilité des citrates alcalins tribasiques, que l'acide citrique peut être titré d'une manière très-approchée, en employant la baryte et le tournesol, ainsi que MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles l'ont vérifié il y a déjà longtemps (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 402).

3. *Action de l'eau sur les citrates.* — Soit le citrate trisodique

$C^{12}H^{5}Na^{3}O^{14}$ ($1^{éq} = 6^{lit}$)	+ 1 volume d'eau à 13°,4.	−0,21
»	+ 3 volumes d'eau.......	−0,36
»	+ 5 volumes d'eau.......	−0,30

Ce sont là des absorptions de chaleur peu considérables. Il en est de même des quantités absorbées dans les dilutions parallèles de l'acide et de la base. On arrive dès lors à cette conclusion que la chaleur de formation du citrate de soude tribasique, déjà étendu au degré précédent, ne varie guère par l'action d'une plus grande quantité d'eau.

Au contraire, le citrate tétrabasique, comme nous l'avons montré plus haut, est détruit par la dilution.

4. *Acide citrique et ammoniaque :*

$C^{12}H^{8}O^{14}$ ($1^{éq} = 6^{lit}$)

$+$ AzH^{3} ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 10° :		$+11,19$; soit pour AzH^{3}.		11,19
$+ 2AzH^{3}$	»	$+22,44$	»	11,22
$+ 3AzH^{3}$	»	$+33,99$	»	11,33

On ajoute

$2AzH^{3}$	»	$+ 0,18$

Les conclusions tirées de cette série sont les mêmes que pour les citrates de soude : résultat caractéristique pour les citrates tribasiques. En effet, l'ammoniaque, base plus faible que la soude, manifeste une diversité d'action bien plus marquée dans la formation des carbonates, borates, phénates de ces deux bases. Mais l'écart entre la chaleur de formation des deux citrates tribasiques est représenté par $+1,59$ pour 1 équivalent de AzH^{4} substitué par 1 NaO ; pour les citrates bibasiques, par $+ 1,55$; pour les citrates monobasiques, l'écart est $+ 1,41$; nombres qui ne s'écartent guère les uns des autres, non plus que des valeurs de substitution analogues relatives aux sulfates, azotates, chlorures et acétates de soude et d'ammoniaque.

5. *Acide citrique et baryte :*

$C^{12}H^{8}O^{14}$ ($1^{éq} = 6^{lit}$)

$+\frac{1}{2}$BaO ($1^{éq} = 6^{lit}$) dégagent à 14° :			$+ 6,70$	(tout restant dissous
$+ 1$ BaO	»	»	$+13,37$	(tout dissous)
$+ 2$ BaO	»	»	$+27,70$	(précipité)
$+ 3$ BaO	»	»	$+42,72$	(précipité)
Un 4ᵉ BaO ajouté		»	$+ 0,69$	

Mêmes conclusions, avec cette circonstance de plus que la formation du citrate biacide est attestée par son état de dissolution complète.

La formation des précipités n'accroît pas beaucoup ici les chaleurs dégagées, puisque celles-ci restent à peu près proportionnelles au nombre d'équivalents de baryte jusqu'au troisième équivalent. Cependant, en somme, la formation du citrate tribarytique dégage un dixième de chaleur de plus que celle du citrate trisodique dissous; mais il faudrait évaluer la réaction pour les deux sels supposés anhydres, si l'on voulait la rendre vraiment comparable.

Le quatrième équivalent de baryte ajouté au citrate tribarytique précipité dégage encore un peu de chaleur; ce qui est un nouvel indice de la tendance à former un citrate tétrabasique. Indice d'autant plus concluant que le citrate tribarytique est complétement formé à l'avance et séparé, ce qui exclut l'hypothèse d'un sel en partie décomposé par l'eau.

6. *Acide citrique et deux bases successives :*

PREMIÈRE SÉRIE. — *Citrate monosodique et ammoniaque.*

$C^{12}H^8O^{14}$ ($1^{éq} = 6^{lit}$)	
$+ NaO$ ($^{éq} = 2^{lit}$)	+12,60
On ajoute AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 13°	+11,60
On ajoute un 2e AzH^3	+11,35
Puis NaO	+ 1,62
Et un 2e NaO	+ 1,54
	+38,78

DEUXIÈME SÉRIE. — *Citrate bisodique et ammoniaque.*

$C^{12}H^8O^{14} + 2 NaO$	+25,54	
» On ajoute AzH^3 à 13°	+11,16	+38,42
» Puis NaO	+ 1,72	

Ces expériences ont été faites pour contrôler certains résultats singuliers que présentent les phosphates sodico-ammoniques. Elles prouvent d'abord que la molécule

d'acide citrique prend successivement les deux bases différentes, au même titre, pour former des sels doubles dissous.

Elles prouvent encore que la soude déplace aussitôt et complétement l'ammoniaque dans les citrates; car la chaleur dégagée dans les dernières réactions répond à ce déplacement total, et la somme de toutes les chaleurs dégagées depuis l'acide libre est sensiblement égale à la chaleur de formation du citrate trisodique : soit + 38,76.

7. *Action des acides sur les citrates :*

1° *Acide chlorhydrique et citrates solubles.*

$C^{12}H^5Na^3O^{12}$ ($1^{éq}$ ou $258^{gr} = 6^{lit}$)		Calculé.
+ $\frac{1}{2}$HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 13°	+0,24	+0,48
+ 1 HCl	+0,59	+0,92
+ 1$\frac{1}{2}$HCl	+1,16	+1,35
+ 3 HCl	+3,08	+3,21
+ 6 HCl	+3,25	+3,21

La dernière colonne a été calculée dans l'hypothèse d'un déplacement total, en admettant que HCl+NaO dégage à 13° : + 13,99 [1], et que la formation des citrates acides répond aux chiffres de la page 14. Ces valeurs montrent que le déplacement est réellement total, dès 3 équivalents d'acide chlorhydrique, et même à peu près, dès 1$\frac{1}{2}$HCl. Pour $\frac{1}{2}$ et 1 HCl, les nombres trouvés sont un peu faibles, sans doute à cause de quelque réaction accessoire, telle que la formation d'un sel double; mais ils n'en montrent pas moins qu'il y a encore déplacement, au moins partiel, du troisième équivalent de soude uni à l'acide citrique.

---

[1] A 20 degrés, ce chiffre s'élève à 13,69, d'après nos expériences; mais il croît un peu à mesure que la température s'abaisse.

2° *Acide azotique et citrates solubles.* — Cette réaction conduit à la même conclusion, avec des valeurs numériques très-voisines :

			Calculé.
$C^{12}H^5Na^3O^{14}$	$+\frac{1}{2}AzO^6H$ à 11°	$+0,39$	$+0,53$
»	$+1\,AzO^6H$....	$+0,73$	$+1,00$
»	$+1\frac{1}{2}AzO^6H$..	$+1,51$	$+1,45$
»	$+3\,AzO^6H$....	$+3,24$	$+3,33$
»	$+6\,AzO^6H$....	$+3,37$	$+3,33$

Ainsi l'acide citrique est déplacé complétement ou à peu près, dans les citrates alcalins, par une proportion équivalente d'acide chlorhydrique ou azotique, sans qu'il y ait partage notable de la base entre les acides ; et ce déplacement est manifeste, dès le premier tiers et surtout dès le second tiers de l'acide additionnel.

3° *Citrates insolubles.* — Nous avons vérifié les mêmes faits avec les citrates insolubles. Par exemple, on forme le citrate tribarytique en mélangeant $C^{12}H^5Na^3O^{14}$ ($1^{éq} = 6^{lit}$) $+ 3\,BaCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 24 degrés, ce qui dégage $+ 2,43$; puis on ajoute successivement $3\,HCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) ; les 2 premiers équivalents suffisent pour redissoudre le précipité, conformément à ce qui a été signalé plus haut dans la formation des citrates barytiques : ce qui prouve le déplacement de la base dès les premiers équivalents.

La chaleur absorbée pendant l'addition des $3\,HCl$ s'élève à $-1,10$; ce qui fait, pour la somme des deux réactions, $+2,43 - 1,10 = +1,33$. Or, en admettant que le résultat final soit la mise en liberté totale de l'acide citrique, l'acide chlorhydrique demeurant entièrement uni à la baryte et à la soude, et en calculant les réactions pour la température de 24 degrés, on trouve la chaleur dégagée $+1,5$: résultat qui concorde avec le précédent, dans la limite des erreurs des expériences.

4° *Acide acétique et citrates et réciproque :*

$C^{12}H^5Na^2O^{12}$ ($1^{éq} = 6^{lit}$)		Déplacement supposé.
$+\frac{1}{2}C^4H^4O^4$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 10°..	+0,05	+0,16
$+1C^4H^4O^4$	+0,07	+0,25
$+\frac{1}{2}C^4H^4O^4$	+0,01	+0,38
$+3C^4H^4O^4$	+0,11	+1,23
$+6C^4H^4O^4$	+0,25	+1,23

Ces chiffres montrent que l'acide acétique ne déplace pas l'acide citrique d'une manière appréciable; si ce n'est peut-être en présence d'un grand excès d'acide acétique, circonstance qui fait intervenir la chaleur complémentaire de l'acétate acide, au moins pour la faible proportion de ce sel capable de subsister dans les liqueurs (*Annales de Chimie et de Physique,* 4° série, t. XXX, p. 529).

Réciproquement, l'acide citrique déplace complétement, ou à peu près, l'acide acétique dans les acétates alcalins dissous. En effet

$C^{12}H^8O^{14}$ ($^{éq} = 6^{lit}$)		Calculé.
$+C^4H^3NaO^4$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) absorbe à 13°	−0,46	−0,41
$+3C^4H^3NaO^4$	−1,33	−1,23
$+9C^4H^3NaO^4$	−1,23	−1,22

Ce résultat est précisément le même qui a déjà été observé par l'un de nous dans la réaction de l'acide tartrique sur les acétates alcalins dissous (*Annales de Chimie et de Physique,* 4° série, t. XXX, p. 512), qu'il décompose entièrement, ou à peu près. Le déplacement a lieu par équivalents successifs.

Enfin, dans le cas des citrates, comme dans celui des tartrates, le déplacement se traduit par une absorption de chaleur : circonstance qui conduit à invoquer dans la prévision des réactions le signe thermique des réactions entre les corps séparés de l'eau, et non celui qu'elles présentent

en opérant sur les corps dissous (*voir* le Mémoire cité tout à l'heure). Mais ce n'est pas le lieu d'insister ici sur cet ordre d'idées. Bornons-nous à signaler l'échelle des forces relatives des acides : les acides chlorhydrique et azotique déplaçant entièrement, ou à peu près, l'acide citrique, qui déplace lui-même l'acide acétique. Nous aurons occasion de revenir sur ce point dans l'étude des phosphates.

TROISIÈME MÉMOIRE.

RECHERCHES THERMIQUES SUR L'ACIDE PHOSPHORIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET LOUGUININE.

---

1. La chaleur dégagée dans la réaction de l'acide phosphorique sur les bases alcalines a été mesurée pour la première fois par Graham (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XIII, p. 216, 1845). Les nombres qu'il a observés, réduits en Calories, d'après les données de son Mémoire, conduisent aux résultats suivants :

			Cal
$PO^8H^3(1^{éq} = 2^{lit}\frac{1}{2}$ environ)	+ KO($1^{éq} = 2^{lit}\frac{1}{2}$)		+ 14,4
$PO^8H^3(1^{éq} = 5^{lit}$ environ)	+ 2 KO	»	+ 26,0
$PO^8H^3(1^{éq} = 7^{lit}\frac{1}{2}$ environ)	+ 3 KO	»	+ 36,9

valeurs qui montrent le décroissement de la chaleur dégagée par 1 équivalent de KO avec la proportion déjà combinée; attendu que le premier équivalent dégage + 14,4, le deuxième + 11,6, le troisième + 10,9. Graham fit des observations semblables sur l'acide arsénique.

M. Thomsen, ayant repris ces expériences en 1869 (*Annales de Poggendorff,* t. CXL, p. 90 et 94), est arrivé à des résultats tout à fait analogues. Il a trouvé à 19 degrés :

$PO^8H^3 (+ 300 HO) + \frac{1}{2} NaO (+ 600 HO)$ ...	$+ 7,33$	
» $+ 1 NaO (+ 300 HO)$ ...	$+ 14,83$	$+ 12$
$PO^8H^3 (+ 600 HO) + 2 NaO (+ 600 HO$ totale)...	$+ 27,08$	
$PO^8H^3 (+ 900 HO) + 3 NaO (+ 900 HO$ totale)...	$+ 34,03$	$+ 7$
$PO^8Na^3 (+ 900 HO) + 3 NaO (+ 900 HO$ totale)...	$+ 1,25$	

Il a conclu de ces nombres que l'acide phosphorique n'était pas un véritable acide tribasique, mais plutôt un acide bibasique et triatomique.

Mais s'il a distingué le troisième équivalent de base des deux premiers dans la formation des phosphates (*loco citato*, p. 503), il n'a pas poussé plus loin cette distinction [1], et il n'a ni signalé explicitement ni même soupçonné le rôle différent de *chacun* des 3 équivalents de base à l'égard de l'acide phosphorique. Il ne pouvait guère le faire à cette époque, parce qu'il ne connaissait pas l'influence de l'eau dans la décomposition progressive des sels solubles formés par les acides faibles : influence qui n'a été bien comprise que depuis mes expériences sur les alcoolates alcalins (ce *Recueil*, 4e série, t. XXIX, p. 289 et 433).

---

[1] Le savant professeur danois formule à cet égard une théorie qui lui est propre (p. 537). D'après sa théorie, les acides sulfurique, oxalique et citrique seraient dérivés, non de l'hydrogène H, comme l'acide chlorhydrique HCl, mais de l'oxhydryle

$$\Theta H;$$

radical symbolique que la plupart des autres chimistes réservent pour représenter les alcools et non les acides. Il écrit en effet l'acide sulfurique

$$S\Theta^2, 2\Theta H;$$

l'acide citrique

$$C^6H^5\Theta^4, 3\Theta H.$$

L'acide phosphorique ordinaire, au contraire, d'après la notation de M. Thomsen, renfermerait 2 atomes d'hydrogène substituables à la façon des hydracides, et par conséquent *jouant tous deux le même rôle*, plus 1 atome d'oxhydryle.

Nous avons cru devoir soumettre la question à un examen plus approfondi, en y joignant l'étude de l'union entre l'acide phosphorique et deux autres bases d'un caractère différent, savoir : l'ammoniaque, base volatile, plus faible que les bases fixes, et la baryte, qui forme des sels insolubles. Nous avons joint d'ailleurs aux épreuves thermiques les épreuves alcalimétriques ordinaires; enfin nous avons examiné la réaction de l'eau et de divers acides de force différente sur les phosphates mono, bi et tribasiques.

Nous sommes arrivés à cette conclusion, que *les trois équivalents de base, successivement unis avec l'acide phosphorique, le sont à des titres différents* : le premier étant comparable à la base des azotates ou des chlorures alcalins, le deuxième à celle des carbonates et des borates; le troisième enfin à la base des alcoolates alcalins. Voici nos expériences.

2. *Acide phosphorique et soude.* — L'acide phosphorique dont nous nous sommes servis était un acide sirupeux, préparé par l'oxydation du phosphore et susceptible de fournir des cristaux qui répondaient exactement à la composition normale, PO^8H^3, comme nous l'avons vérifié [1]. Nous l'avons titré par pesées, en le précipitant sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Toutes les liqueurs dont il va être question ont été formées avec des poids connus de cet acide, dissous dans l'eau et amenés par dilution à un volume simple, tel que 6 litres par équivalent (98 grammes).

L'union de cet acide avec diverses proportions de soude a dégagé à 16 degrés :

---

[1] Ces cristaux, exposés dans le vide sec pendant deux mois, ont perdu 1,8 pour 100 d'eau; ce qui indique que l'hydrate n'est pas absolument stable.

PO^8H^3 (1éq = 6lit)

$+\frac{1}{2}$NaO(1)	+7,18	1er $\frac{1}{2}$NaO : +7,2	1er NaO : +14,7
+1 NaO	+14,68	2e $\frac{1}{2}$NaO : +7,5	
+1$\frac{1}{2}$NaO	+20,88	3e $\frac{1}{2}$NaO : +6,2	2e NaO : +11,6
+2 NaO	+26,33	4e $\frac{1}{2}$NaO : +5,4	
+3 NaO	+33,59	....	3e NaO : +7,3
+4 NaO	+35,2	....	4e NaO : +1,6 (2)
+5 NaO	+35,5	....	5e NaO : +0,29(2)
+6 NaO	+35.5	....	6e NaO : +0,01(2)

Nous avons encore fait réagir la soude sur une dissolution du phosphate bisodique ordinaire, afin de vérifier si les phosphates dissous formés par notre acide possédaient bien, et dès les premiers moments, la même constitution que celle du phosphate cristallisé :

PO^8Na^2H (1éq = 143gr = 4lit)

$+\frac{1}{2}$NaO (1éq = 2lit) à 21°....		+4,1
+ NaO	»	+7,4
+2 NaO	»	+8,6

résultats concordant avec les précédents, dans la limite des écarts attribuables aux différences de température, de concentration et aux erreurs.

L'ensemble de ces valeurs s'accorde avec les mesures antérieures de Graham et de M. Thomsen; elles montrent, à notre avis, non-seulement que la chaleur dégagée par la réaction de la soude sur l'acide phosphorique diminue avec le nombre d'équivalents de soude déjà combinés, mais aussi que le premier équivalent seul dégage une quantité de chaleur comparable à la formation des sels formés par les acides forts, ou acides proprement dits (13,5 à 15,7).

(1) (1éq = 2lit).
(2) Déterminé séparément.

Le deuxième équivalent en dégage notablement moins, et moins que l'acide acétique (13,3); il donne des nombres comparables, avec plus d'exactitude, à l'acide borique, formant un biborate (11,6), ou à l'acide carbonique dissous, formant un bicarbonate (11,0).

Le troisième équivalent de soude en dégage encore moins, c'est-à-dire un chiffre comparable à la chaleur de certains alcoolates alcalins, tels que les phénates. Ces rapprochements ne sont pas fortuits, mais en harmonie, comme nous le montrerons bientôt, avec les réactions que les autres acides exercent sur les divers phosphates.

Remarquons enfin que l'action de la soude se prolonge au delà du troisième équivalent, et se traduit avec le quatrième, et même avec le cinquième équivalent, par des dégagements de chaleur décroissants; contrairement à ce qui arrive pour les sels neutres des acides forts, chlorhydrique, azotique, sulfurique. Le phosphate tribasique est comparable, sous ce point de vue, aux sels décomposés partiellement par l'eau, tels que les borates alcalins, le carbonate d'ammoniaque et les alcoolates alcalins (*Annales de Chimie et Physique,* 4ᵉ série, t. XXIX, p. 297, 302, 463, 480).

3. *Action de l'eau sur les phosphates de soude dissous.* — Cette action met en évidence la stabilité relative des divers phosphates :

PO^8Na^2H ($1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}$)

+ son volume d'eau à 22 degrés absorbe....	− 0,26
+ 3 volumes d'eau »	− 0,45

nombres assez faibles pour qu'il ne soit pas permis d'en tirer une conclusion certaine, bien qu'ils semblent indiquer un commencement de décomposition du phosphate bibasique.

PO^8Na^3 ($1^{éq} = 6^{lit}$)

+ son volume d'eau à 22 degrés absorbe	....	— 0,38
+ 3 volumes d'eau	»	— 1,78
+ 5 volumes d'eau	»	— 2,52

nombres très-supérieurs à l'action isolée de l'eau sur l'acide et la base, et même sur le phosphate bibasique, et qui, dès lors, attestent une décomposition progressive du phosphate tribasique.

4. *Phosphates d'ammoniaque :*

PO^8H^3 ($1^{éq} = 6^{lit}$)

$+\frac{1}{2}$ AzH³ ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 17°	+ 6,71	1er $\frac{1}{2}$ AzH³ + 6,7	1er AzH³ + 13,43
+ 1 AzH³ »	+ 13,46	2e $\frac{1}{2}$ AzH³ + 6,73	
+ 1 $\frac{1}{2}$ AzH³ »	+ 20,32	3e $\frac{1}{2}$ AzH³ + 6,8	2e AzH³ + 12, 8
+ 2 AzH³ »	+ 26,32	4e $\frac{1}{2}$ AzH³ + 6,0	
+ 3 AzH³ »	+ 33,17	....	3e AzH³ + 6, 8
+ 6 AzH³ »	+ 33,1	4e, 5e, 6e	+ 0, 0

Ces nombres, obtenus par trois séries concordantes d'expériences, faites à des époques différentes, confirment les remarques auxquelles a donné lieu la formation des phosphates de soude; l'écart entre les deux séries étant d'ailleurs de l'ordre des différences thermiques ordinaires entre les sels sodiques et les sels ammoniacaux.

Mais, ayant voulu répéter encore une fois nos essais, nous avons obtenu, à notre grand étonnement, les valeurs suivantes :

PO^8H^3 ($1^{éq} = 6^{lit}$)

+ AzH³ ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 13 degrés	+ 13,84	+ 9, 3
+ 2 AzH³ »	+ 23,14	+ 0,19
+ 3 AzH³ »	+ 23,33	

L'addition d'un grand excès de AzH³ (12 AzH³) a produit en plus + 0,4. Ces valeurs se sont produites à deux reprises différentes. Dans ces deux séries singulières, le

premier équivalent de AzH^3 a dégagé autant de chaleur que dans les trois premières séries; le deuxième, un peu moins (9,3 au lieu de 12,8); et le troisième équivalent, une quantité à peu près nulle, comme si le phosphate triammoniacal ne prenait pas naissance dans ces conditions.

La formation de ce même phosphate, tantôt commencée, tantôt nulle dès le deuxième équivalent d'ammoniaque, expliquerait également la divergence relative à la chaleur dégagée par le deuxième équivalent. L'étude de ces discordances nous a engagés dans une suite d'essais qu'il serait trop long de relater ici. Il suffira de dire que ces essais concourent à établir que le phosphate triammoniacal peut se former dans les liqueurs, bien que sa formation n'ait pas toujours lieu; mais il n'y subsiste pas : quelques jours suffisent pour mettre complétement en liberté le troisième équivalent d'ammoniaque. Il est facile de manifester cette influence du temps sur l'état de combinaison des corps dissous par la méthode générale qui consiste à tout ramener à un état final identique. A cet effet, on traite les liqueurs par un excès de soude, de façon à tout ramener à l'état de phosphate de soude basique, en mesurant la chaleur dégagée.

D'une part, la liqueur obtenue plus haut, par le mélange de $PO^8H^3 + 3AzH^3$ avec dégagement de $+23,33$ seulement a dégagé encore, par une addition de soude, $4NaO$, opérée quelques jours après, $+11,78$. La somme des effets, $+35,11$, concorde avec le chiffre $+35,2$, obtenu dans la réaction directe de $4NaO$ sur PO^8H^3. On a vérifié séparément que l'ammoniaque et le phosphate tétrasodique dissous ne produisent que des effets négligeables.

D'autre part, la liqueur obtenue par le mélange de $PO^8H^3 + 6AzH^3$, avec dégagement de $+33,17$, a été additionnée de $4NaO$, neuf jours après, ce qui a dégagé

+ 11,32, c'est-à-dire à peu près le même chiffre que la liqueur précédente. Mais la somme des effets, + 44,49, surpasse ici de + 9^{Cal},3 la chaleur dégagée dans la réaction directe de 4NaO, sur PO^5H^3, même avec addition ultérieure d'un excès d'ammoniaque. Comme l'état final est le même, on devrait retrouver exactement le même chiffre, à moins que la différence ne réponde à la chaleur perdue dans une réaction lente. Or cette réaction n'est autre que la destruction spontanée du phosphate triammoniacal dissous, laquelle doit absorber la différence entre 33,2 et (23,3 + 0,4), soit + 9^{Cal},5, dans les conditions de nos expériences. L'accord entre les nombres + 9,3 trouvé et + 9,5 calculé peut être regardé comme une démonstration de cette interprétation.

Voici des phénomènes analogues pour les phosphates sodico-ammoniques.

5. *Phosphates formés par deux bases différentes.* — La formation des sels par plusieurs bases unies avec un seul équivalent d'acide est regardée comme caractérisant les acides polybasiques. L'acide phosphorique nous a présenté, sous ce rapport, des résultats singuliers.

Avec la soude et la potasse, tout est conforme à la théorie ordinaire :

PO^5Na^2H ($1^{éq} = 4^{lit}$) + KO ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 13° dégage + 7,48,

nombre tout à fait du même ordre que le dégagement observé avec la soude équivalente, soit + 7,3.

Mais, avec l'ammoniaque, il en est autrement. Elle produit un dégagement de chaleur très-faible avec le phosphate bisodique ordinaire :

PO^5Na^2H ($1^{éq} = 4^{lit}$)
+ $\frac{1}{2}$ AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 22° + 0,52,
+ 1 AzH^3 » à 20° + 0,72, à 12° + 0,81,
+ 2 AzH^3 » » + 0,88.

Ce dégagement de chaleur n'est guère que la dixième partie de celui qui répond à l'union du phosphate bisodique avec un troisième équivalent de soude; il semble répondre à une saturation plus complète de l'acide par les deux équivalents basiques dans la dissolution.

Cependant le phosphate bisodique conserve toute son aptitude à s'unir à un troisième équivalent de soude, même en présence de l'ammoniaque.

PO^8Na^2H ($1^{éq} = 4^{lit}$) + AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$) dégage	$+0,69$	}	$+7,19$
On ajoute NaO ($1^{éq} = 2^{lit}$) »	$+6,50$	}	au lieu de 7,3.

Ainsi le phosphate double ne se forme pas dans ces conditions.

La même remarque s'applique au phosphate sodicobiammoniacal, lorsqu'on cherche à le former à partir du phosphate monosodique, le sel formé par équivalents égaux des deux bases, prenant d'ailleurs naissance, mais non le sel tribasique :

PO^8NaH^2 ($1^{éq} = 8^{lit}$) + AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 13° dégage	$+10,3$
» $+3AzH^3$ (d'un seul coup) »	$+11,2$

2 équivalents de soude ($NaO = 2^{lit}$) ajoutés à la dernière liqueur ont dégagé $+7,9$; ce qui fait en tout $+33,8$ pour la formation du phosphate trisodique; chiffre concordant avec les valeurs normales des tableaux précédents.

Les deux sels tribasiques à deux bases ne prennent pas davantage naissance par le mélange du phosphate trisodique avec le phosphate ammoniacal (renfermant $2AzH^3$ seulement combinés et AzH^3 libre); ce mélange donne lieu au contraire à des absorptions de chaleur, comme pourrait le faire le phosphate trisodique avec l'eau pure. En y ajoutant plus tard de la soude en proportion convenable pour détruire tout le phosphate ammoniacal, on

peut vérifier par les mesures thermiques que la formation des sels doubles tribasiques n'a pas lieu sous l'influence du temps.

Cependant ces sels doubles peuvent exister pendant quelques heures dans les dissolutions, précisément comme le phosphate triammoniacal. Dans une série, nous avons obtenu les valeurs que voici :

PO^8H^3 ($1^{éq} = 6^{lit}$) + NaO ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 19°	+14,92	+34,39
On ajoute AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$)	+11,78	(au lieu de
Puis un deuxième AzH^3	+ 7,69	+26,1)
» un troisième AzH^3 dégage...	+ 0,18	
» un quatrième AzH^3	— 0,09	

Nous avons également obtenu les phosphates doubles de soude et d'ammoniaque en dissolution par la réaction de la soude sur le phosphate triammoniacal, dans les conditions où ce dernier sel existait réellement :

PO^8H^3 ($1^{éq} = 6^{lit}$) + 3 AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$) dégage	+ 33,1	+ 34,7 (au lieu
On ajoute aussitôt NaO ($1^{éq} = 2^{lit}$), qui dégage	+ 1,6	de + 26,1)
Puis un deuxième NaO..................	+ 1,0	
	+ 35,7 (au lieu de + 27,2	

Le phosphate sodicobiammonique avec excès d'ammoniaque a dégagé ici .... + 34,7

Et le phosphate bisodicoammonique............... + 35,7

Mais aucun de ces sels tribasiques ne subsiste : formés par une sorte de pseudomorphose, en vertu de la conservation du type de l'acide trihydraté, PO^8H^3, ils n'ont qu'une existence éphémère et disparaissent au bout de quelques jours, voire même de quelques heures, le dernier équivalent d'ammoniaque se séparant du reste dans les dissolutions. Il arrive même souvent que ces sels ne se forment pas du tout. Nous allons retrouver des phénomènes analogues, quoique inverses, dans la formation des phosphates insolubles.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

SUR LA CONSTITUTION DES PHOSPHATES;

PAR MM. BERTHELOT ET LOUGUININE.

Dans ce Mémoire, nous allons examiner la formation d'un phosphate insoluble, le phosphate de baryte; nous ferons ensuite une étude alcalimétrique de l'acide phosphorique à l'aide de la teinture de tournesol; enfin nous essayerons de définir les déplacements et partages réciproques d'une base alcaline entre l'acide phosphorique et les acides azotique, chlorhydrique, acétique.

I. — ACIDE PHOSPHORIQUE ET BARYTE.

PO^8H^3 ($1^{éq} = 6^{lit}$)

$+\frac{1}{2}$ BaO ($1^{éq} = 6^{lit}$) à 14°,5		+ 7,54	liq. un peu trouble.
+ BaO	»	+15,27	liqueur trouble.
+2 BaO	»	+28,05	abondant précipité.
+3 BaO	»	+38,94	»
+4 BaO	»	+44,62	»

Ces essais ont été faits en ajoutant en une seule fois la liqueur acide et la liqueur alcaline. En présence de $\frac{1}{2}$ BaO et 1 BaO, il se forme des sels acides et solubles, mais qui éprouvent de la part de l'eau une décomposition partielle, avec formation de sels plus basiques. On remarquera que le dégagement de chaleur se poursuit au delà du troisième équivalent de base additionnelle (lequel ne s'était pas combiné tout d'abord en totalité, comme on l'expliquera tout à l'heure). Ce dégagement a été trouvé moindre, en ajoutant la baryte par parties successives. Après avoir fait agir 3 BaO sur PO^8H^3, on a ajouté :

1 BaO	ce qui a dégagé seulement...	+1,55
Un 2e BaO,	» ...	−0,03.

Dans ces conditions diverses, il se forme des phosphates barytiques dont la composition varie avec le temps, quant à l'état d'hydratation et quant au nombre d'équivalents de base, ainsi que nous allons le montrer.

II. — Limites de saturation entre l'acide phosphorique et les bases.

Baryte. — Versons goutte à goutte, mais assez rapidement, l'eau de baryte titrée dans une solution étendue d'acide phosphorique ($1^{éq} = 17^{lit}$), préparée avec un poids connu d'acide cristallisé; le changement de teinte du tournesol ne se manifeste nettement que lorsqu'on a employé environ $2\,BaO$ pour PO^8H^3; ce dernier acide étant d'ailleurs précipité en totalité ou à peu près.

Si l'on opère en sens inverse, l'acide étant versé dans la liqueur alcaline, la limite (un peu plus difficile à saisir) répond à une valeur voisine, telle que $2^{éq}, 11\,BaO$. Le phosphate bibarytique se forme donc tout d'abord, en présence d'un excès d'acide comme de base.

Cependant, par un contact prolongé avec la dissolution de la base, l'acide phosphorique en prend jusqu'à 3 équivalents et même au delà. Mêlons, en effet, deux solutions, renfermant l'une PO^8H^3, l'autre $3^{éq},6$ de BaO, et filtrons aussitôt; le titre de la liqueur filtrée varie à mesure qu'elle s'écoule. Il répondait au début à $2^{éq},67$ de BaO fixés; à la fin, à $2^{éq},98$; en moyenne à $2^{éq},85$ dans mon essai.

Enfin laissons les solutions acide et alcaline (celle-ci en grand excès) en contact, pendant vingt-quatre heures, dans un flacon fermé. Dans ces conditions, la baryte précipitée sous forme de phosphate était égale à $3^{éq},45$ pour PO^8H^3, c'est-à-dire supérieure à 3 équivalents.

Strontiane et chaux. — Mêmes résultats avec la strontiane : l'eau de strontiane, versée goutte à goutte dans la solution précédente d'acide phosphorique, fait virer au bleu le tournesol vers $1^{éq},7$ de SrO.

Avec l'eau de chaux, liqueur plus étendue, la teinte commence à changer vers $1^{éq},2$ de CaO; mais elle n'est tout à fait bleue que vers $1^{éq},7$ de CaO.

Par précipitation, après vingt-quatre heures, PO^8H^3 a fixé $3^{éq},52$ SrO; avec CaO, $3^{éq},5$ et même $3^{éq},7$ ont été ainsi précipités.

Sans prétendre décider si cet excès de base, par rapport aux 3 équivalents réputés normaux, est combiné d'une manière aussi stable que le reste, il n'en est pas moins vrai que la formation des phosphates insolubles, au moyen de l'acide et de la base dissous, est progressive : la proportion de base fixée variant depuis $1\frac{1}{2}$ à 2 équivalents, au début, jusqu'à 3 équivalents et même $3^{éq},7$.

Oxyde de plomb. — La réaction de l'oxyde de plomb anhydre et réduit en poudre fine sur l'acide phosphorique dissous donne lieu aussi à des anomalies. Même à l'étuve, à 150 degrés, on ne réussit pas à chasser les 3 équivalents d'eau théoriques : mais il se forme des sels hygrométriques, qui reprennent peu à peu à l'atmosphère une proportion d'eau considérable. C'est seulement au rouge sombre que la perte d'eau a été trouvée égale à 27,7 pour 100 parties d'acide cristallisé, avec formation d'un sel inaltérable, le tout conformément à la théorie.

Soude. — En versant goutte à goutte de la soude dans une solution étendue d'acide phosphorique, jusqu'à ce que le tournesol vire au bleu, la limite de la saturation est difficile à saisir et semble varier, d'ailleurs, un peu avec la dilution. Cependant, pour PO^8H^3, elle nous a paru voisine de $1\frac{1}{2}$ NaO, à peu près comme avec la strontiane et la chaux. Le changement progressif de la teinte du tournesol, dans cet essai, est, comme nous avons eu occasion de le dire, une preuve des équilibres qui s'établissent entre les phosphates sodiques, plus ou moins décomposés par l'eau, et les sels alcalins colorés formés par les acides du tournesol.

Nous avons trouvé des limites voisines, en opérant inversement, c'est-à-dire en saturant le phosphate de soude ordinaire (bibasique), dont on sait la réaction alcaline, par l'acide chlorhydrique : PO^8Na^2H exigeant $0^{éq},76\,HCl$. L'acide phosphorique, employé à saturer le même sel, a indiqué le rapport total PO^8H^3 : $1^{éq},22\,NaO$, pour la neutralité.

Le second équivalent de soude, dans le phosphate ordinaire, n'est donc pas saturé au même titre que le premier, contrairement à ce qui arrive pour les sels bibasiques proprement dits (sulfate, oxalate, tartrate, etc.).

Ammoniaque. — Mêmes résultats. Quoique les changements de teinte de tournesol soient plus malaisés à saisir, cependant la limite a semblé placée entre $1^{éq},23$ et $1^{éq},45\,AzH^3$.

III. — Action des acides sur les phosphates alcalins.

Nous avons cherché le contrôle de ces résultats dans des mesures thermiques, relatives à l'action des acides chlorhydrique, azotique, acétique, tous monobasiques (afin d'éviter la complication des sels acides, tels que les bisulfates), sur les trois séries de phosphates de soude :

1° *Phosphate tribasique.*

PO^8Na^3 (1éq ou 164gr = 6lit) mêlé :

$+\frac{1}{2}$ HCl (1éq = 2lit) à 13° ..		+ 3,24	$+\frac{1}{2}$ AzO^6H à 15° ..		+ 3,34	$+\frac{1}{2}$ $C^4H^4O^4$ à 14°,5 ..		+ 3,09
+ HCl	» ..	+ 6,15	+ AzO^6H	» ..	+ 6,03	+ $C^4H^4O^4$	» ..	+ 5,50
+ $1\frac{1}{2}$ HCl	» ..	+ 7,05	+ $1\frac{1}{2}$ AzO^6H	» ..	+ 6,82	+ $1\frac{1}{2}$ $C^4H^4O^4$	» ..	+ 6,12
+ 3 HCl	» ..	+ 7,04	+ 3 AzO^6H	» ..	+ 6,64	+ 3 $C^4H^4O^4$	» ..	+ 6,66
+ 6 HCl	» ..	+ 6,60	+ 6 AzO^6H	» ..	+ 6,23	+ 6 $C^4H^4O^4$	» ..	+ 6,68

Si l'on observe que le troisième équivalent de soude, NaO, combiné à l'acide phosphorique, a dégagé $+7,3$, on reconnaîtra que ce troisième équivalent est entièrement séparable par les acides chlorhydrique, azotique et même acétique. Il est même à peu près séparé dès le premier équivalent de l'acide antagoniste, cette séparation dégageant : d'après le calcul, $13,8 - 7,3 = 6,5$ avec les deux premiers acides; et $13,3 - 7,3 = 6,0$ avec l'acide acétique.

Un demi-équivalent de l'acide étranger prend sensiblement la moitié d'un équivalent de soude, ce qui s'accorde avec le résultat précédent.

Quant à l'influence d'un excès d'acide, elle s'exerce au delà du troisième équivalent de soude, comme il va être dit.

Nous avons reproduit les mêmes expériences, en mélangeant à l'avance le phosphate trisodique avec un excès des sels qui pouvaient se former, c'est-à-dire avec un excès de chlorure de sodium, dans le cas de l'acide chlorhydrique : avec un excès d'azotate de soude, dans le cas de l'acide azotique, avec un excès d'acétate de soude, dans le cas de l'acide acétique, etc. Les résultats obtenus ont été à peu près les mêmes.

Ces observations sont encore conformes à l'action bien connue de l'acide carbonique sur le phosphate de soude tribasique, qui en est décomposé. Elles concordent également avec nos propres essais relatés plus haut, page 28, sur la réaction décomposante que l'eau exerce à l'égard du phosphate tribasique.

2° *Phosphate bibasique.*

PO^8Na^2H ($1^{éq} = 4^{lit}$) :

$+\frac{1}{2}HCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) à 22°....	+0,58	$+\frac{1}{2}AzO^6H$ à 14°....	+0,77	$+\frac{1}{2}C^4H^4O^4$ à 15° .	+0,45
$+1HCl$ » »	+1,19	$+1AzO^6H$ »	+1,52	$+1C^4H^4O^4$ » ...	+0,87
$+2HCl$ » à 22° . .	+0,02	$+2AzO^6H$ » ...	+0,47	$+2C^4H^4O^4$ » ...	+0,95
$+2HCl$ » à 16° ...	+0,58	$+4AzO^6H$ »	+0,16	$+4C^4H^4O^4$ » ...	+0,91
$+4HCl$ » à 22° ...	+0,37				

Les deux premiers nombres, relatifs aux acides chlorhydrique, azotique et même acétique, indiquent un déplacement du deuxième équivalent de soude, proportionnel au poids de ces acides et presque total avec un équivalent. Mais, au delà, les trois acides étrangers se comportent différemment. Avec l'acide acétique, il ne paraît pas y avoir de réaction ultérieure sensible. Avec les acides chlorhydrique et azotique, au contraire, la réaction se poursuit. Les nombres semblent indiquer un partage fort avancé avec $2\,HCl$ et $2\,AzO^6H$, et voisin d'un déplacement complet avec 4 équivalents de ces mêmes acides. Observons d'ailleurs que la formation des phosphates acides joue certainement un rôle dans tous ces effets.

En tout cas, le second équivalent de soude du phosphate bibasique se montre aisément déplaçable par les acides : résultat qui concorde avec les essais alcalimétriques, comme avec les expériences classiques de M. Fernet sur l'absorption de l'acide carbonique par le phosphate de soude ordinaire. Il confirme aussi le travail développé de M. Setschenow sur l'absorption de l'acide carbonique par les solutions salines (*Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, 7e série, t. XXII, n° 6, 1875); travail remarquable, que l'auteur m'a fait l'honneur de m'adresser depuis l'exécution de mes propres expériences, et dont les conclusions relatives à l'état des sels dissous concordent avec celles auxquelles j'étais parvenu moi-même par une voie toute différente. En effet, l'accroissement dans la proportion d'acide carbonique absorbé est corrélatif avec la présence de l'alcali libre dans les liqueurs : il n'en mesure cependant pas exactement la quantité, à mon avis, parce que l'acide carbonique intervient comme un nouveau composant, pour modifier les conditions de l'équilibre primitif entre l'eau et le sel dissous.

3° *Phosphates monosodique et hémisodique :*

$[PO^8H^3 + NaO]$ $(1^{éq} = 8^{lit})$	$+ HCl$ $(1^{éq} = 2^{lit})$	à 17°		$-0,97$
»	»	$+ C^4H^4O^4$	» »	$-0,025$
$[PO^8H^3 + \frac{1}{2}NaO]$ $(1^{éq} = 7^{lit})$	$+ \frac{1}{2}HCl$ $(1^{éq} = 2^{lit})$	»		$-0,36$
»	»	$+ \frac{1}{2}C^4H^4O^4$	» »	$+0,004$

D'après ces nombres, le premier NaO est déplacé à peu près complétement par HCl, c'est-à-dire que l'acide phosphorique n'entre en équilibre que pour une proportion faible avec l'acide chlorhydrique, cette proportion correspondant, sans doute, à celle des phosphates acides qui peuvent subsister en présence de l'eau employée.

L'acide acétique, au contraire, ne déplace pas sensiblement le premier équivalent de soude uni à l'acide phosphorique.

Réciproquement, l'acide phosphorique dissous n'a pas d'action notable sur le chlorure de sodium :

PO^8H^3 $(1^{éq} = 6^{lit})$	$+ NaCl$ $(1^{éq} = 2^{lit})$	à 13° ...	$+0,12$
» »	$+ 2NaCl$	» ...	$+0,14$

tandis qu'il déplace à peu près complétement un équivalent de soude dans l'acétate de soude,

PO^8H^3 $(1^{éq} = 6^{lit})$	$+ C^4H^3NaO^4$ $(1^{éq} = 6^{lit})$	à 13°...	$+1,46$
»	$+ 2C^4H^3NaO^4$	» ...	$+0,81$
»	$+ 3C^4H^3NaO^4$	» ...	$+0,12$

La réaction à équivalents égaux indique un déplacement à peu près total $(14,7 - 13,3 = 1,4)$. Cependant, pour 2NaO, il doit y avoir quelque partage, attesté par la réaction d'un excès d'acétate de soude : avec 3NaO, la chaleur dégagée se rapproche de zéro, comme il doit arriver s'il se forme à la fois du phosphate bisodique (dégageant $13,1 \times 2$) et de l'acétate de soude (dégageant 13,3), mêlés avec un peu de phosphate monosodique (dégageant 14,7) et d'acétate acide.

Tels sont les résultats que nous avons observés. Ils

montrent que l'acide phosphorique n'est pas un acide tribasique, nous disons au même titre que l'acide citrique, le troisième équivalent d'une base soluble étant séparé de l'acide phosphorique par les actions les plus faibles, et même par la dilution. Avec l'ammoniaque, il arrive même que le troisième équivalent basique ne se combine pas à l'acide phosphorique, ou, s'il est combiné dans les premiers moments, ce troisième équivalent ne demeure pas uni indéfiniment à l'acide; mais il se sépare peu à peu de lui-même et complétement dans les dissolutions, dès la température ordinaire.

L'acide phosphorique n'est pas non plus un acide bibasique, je dis au même titre que les acides sulfurique, oxalique ou tartrique. En effet, le deuxième équivalent de base n'est pas neutralisé par l'acide phosphorique, comme le montrent les essais alcalimétriques; et il est séparable entièrement par les acides chlorhydrique et azotique, tout en donnant des signes de partage avec l'acide acétique. Bref, les 3 équivalents de base unis dans les phosphates réputés normaux sont combinés à des titres différents et inégaux.

Ajoutons enfin que l'aptitude à former des combinaisons basiques paraît même s'étendre au delà de 3 équivalents, d'après nos observations sur les terres alcalines (p. 34).

S'il fallait définir l'acide phosphorique par ces caractères précis, qui appartiennent à la fonction acide en Chimie organique, il conviendrait de le regarder comme un *acide monobasique à fonction mixte*. Le caractère d'acide monobasique, que nos expériences conduisent à attribuer à l'acide phosphorique, est conforme aux analogies entre le phosphore et l'azote, l'acide azotique étant nettement monobasique. Les formules suivantes expriment ces relations :

$$AzO^6M.. \quad PO^6M + 2MO \text{ et même } PO^6M + 2MO + nMO.$$

Ces analogies s'étendent jusqu'au chlore et à l'iode, dont la série oxydée est parallèle à celle de l'azote :

$$ClO^6M \quad \text{et} \quad IO^6M.$$

De même l'acide perchlorique fournit des sels monobasiques, ClO^8M; tandis que son analogue, l'acide périodique, prend 1 et jusqu'à 4 équivalents de base additionnelle,

$$IO^8M; \quad IO^8M + MO; \quad IO^8M + 4MO;$$

ce sont là des équivalents successifs et ajoutés conformément aux anciennes idées sur la constitution des sels. On peut, nous le répétons, se rendre compte de ces diversités en invoquant la théorie des fonctions mixtes, révélées par les études de Chimie organique. Gardons-nous toutefois de serrer plus qu'il ne convient ces rapprochements entre les acides organiques, auxquels le carbone imprime un caractère spécial, et les acides minéraux, qui offrent dans leur constitution quelque chose de propre, à cause des éléments différents : phosphore, azote, chlore, concourant à les former.

SUR LA CHALEUR DE DISSOLUTION DES PRÉCIPITÉS ET AUTRES CORPS PEU SOLUBLES;

Par M. BERTHELOT.

1. Dans les réactions opérées au sein d'un dissolvant, tel que l'eau, il arrive fréquemment qu'il se sépare des corps insolubles ou peu solubles. La chaleur dégagée ou absorbée [1] dans ces conditions traduit des travaux qui

[1] *Sur les absorptions de chaleur pendant la formation des précipités* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 35 à 38).

ne sont pas comparables à ceux des réactions opérées entre les corps dissous et qui demeurent tels. Ce qui convient le mieux alors, c'est de rapporter toute la suite des réactions à la forme solide, les corps étant supposés pris sous l'état anhydre ou sous l'état d'hydrates définis (tels que ceux qui peuvent exister dans les liqueurs). L'influence du dissolvant et les circonstances spéciales qu'il introduit se trouvent ainsi éliminées, ce qui simplifie la discussion. J'ai déjà insisté sur ce mode de comparaison, d'autant plus général qu'il écarte les variations thermiques étrangères au fond de la question ; je veux dire celles qui sont dues à la concentration inégale des liqueurs, ou à la diversité des températures (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 74).

2. Cependant il existe de nombreuses réactions que l'on peut désirer comparer entre elles, en rapportant tous les corps à l'état dissous. Examinons à quelles conditions ces comparaisons doivent satisfaire, pour être admises en toute rigueur, conditions qui n'ont pas toujours été observées par les expérimentateurs.

3. Un premier point essentiel, mais souvent négligé, c'est de considérer le corps insoluble dans un état fixe et bien défini, cet état étant précisément celui sous lequel le corps se sépare de la dissolution.

En effet plusieurs ordres de travaux interviennent alors, tels que :

La métamorphose d'un corps amorphe en cristaux;

Le changement dimorphique de son système cristallin;

L'accroissement graduel dans la cohésion d'un corps qui demeure amorphe (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 175 et 176);

Ou bien encore les changements successifs d'hydratation (oxalates) et de composition chimique (carbonates de zinc, de cuivre; sels doubles).

Tous ces changements altèrent les conditions de l'équilibre primitif qui ont déterminé le commencement de la précipitation.

4. Ce n'est pas tout; la chaleur de dissolution d'un précipité ne saurait être définie ou mesurée lorsque le corps est tout à fait insoluble, ou si peu soluble qu'aucune expérience thermique ne peut être faite sur ses dissolutions. En effet, sa formation comprend à la fois les travaux accomplis dans la réunion des composants, tels que l'acide et la base d'un sel, et les travaux qui résultent de la séparation du nouveau corps sous la forme solide. C'est là une somme d'effets que l'on ne saurait évaluer séparément et par analogie, en se fondant, par exemple, sur le principe supposé de la thermoneutralité. L'étude des sels métalliques est contraire à cette supposition; car la chaleur dégagée dans la réunion d'une base métallique et d'un acide, surtout d'un acide faible, varie beaucoup avec la concentration, même entre les limites assez resserrées qui sont accessibles à nos expériences (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 294; t. XXX, p. 149, 154, 190). Qu'arriverait-il pour ces grandes dilutions, qui répondent à la faible solubilité de certains précipités?

5. Il convient, à mon avis, de limiter le problème aux corps cristallisés, et même à ceux-là seulement qui offrent une solubilité sensible (acides salicylique ou benzoïque, picrate de potasse, sulfate de chaux, etc.), sauf à recourir à des procédés spéciaux pour mesurer le travail effectué dans l'acte de leur dissolution. Tous ces procédés, d'ailleurs, doivent être subordonnés à la méthode générale, qui consiste à partir d'un état initial défini pour arriver à un état final également défini, en parcourant deux cycles *complets* de transformations différentes. J'insiste sur ce point, parce que l'ignorance ou l'oubli de cette méthode rigoureuse peut conduire à des erreurs considérables.

6. *Procédé direct*. — Ce procédé est le plus sûr, toutes

les fois qu'il peut être employé ; il n'est autre que le procédé ordinaire et applicable à tous les corps solubles, mais avec certaines modifications. Au lieu de dissoudre une proportion du corps pesée à l'avance, ce qui est souvent lent, il est préférable d'employer un excès notable du corps peu soluble et de déterminer, par évaporation ou autrement, la quantité réellement dissoute pendant la mesure thermique. J'ai trouvé, par exemple, avec le chlorure de plomb :

PbCl (139^{gr}) + eau, formant une liqueur saturée, absorbe, à 16° . . . . $-2,97$

c'est-à-dire $-3,0$ en nombres ronds. La proportion du sel dissous était égale à 9^{gr},1 par litre (1 équivalent est donc dissous dans un peu moins de 16 litres de liqueur). Le chiffre $-3,0$ concorde, comme je le montrerai tout à l'heure, avec le résultat obtenu par voie indirecte ([1]). Il comporte une erreur possible de $\pm 0,4$, à cause de la grande dilution des liqueurs; limites qui ne s'écartent pas du nombre $-3,4$, obtenu récemment par M. Thomsen, vers 18 degrés.

Mais le procédé direct devient fort incertain lorsque les limites d'erreur, déjà notables dans le cas actuel, atteignent ou dépassent la quantité mesurée.

En outre, ce procédé donne la chaleur de dissolution limite, c'est-à-dire relative aux liqueurs saturées. Pour passer à des liqueurs plus étendues, il faudrait mesurer en outre la chaleur de dilution des liqueurs saturées; ce qui n'est guère praticable avec de si faibles concentrations.

([1]) Cette valeur $-3,0$ est la même que j'avais obtenue en 1871 par voie indirecte; mais une faute d'impression, commise à cette époque et dont la transcription s'est reproduite depuis dans plusieurs de mes Mémoires, en avait changé le chiffre en $-2,0$; j'en fais ici la rectification.

7. *Réaction chimique identique sur le corps solide et sur sa dissolution.* — C'est encore là un procédé classique, employé par Hess, par Graham, par Favre et Silbermann, et par tous les auteurs qui se sont occupés de Thermochimie. Il consiste, par exemple, à faire agir une base dissoute, telle que la soude, tour à tour sur un acide solide, tel que l'acide salicylique, et sur la solution aqueuse de cet acide, préparée à l'avance, solution qui en renferme seulement quelques millièmes. Mais la comparaison des deux résultats n'est rigoureuse que si l'on complète le cycle, en étendant d'eau la première solution jusqu'au même degré de dilution que la seconde :

Acide cristallisé + nHO dégage.......	x
Liqueur précédente + NaO ($1^{éq} = 2^{lit}$).	Q_1
	$x + Q_1$
Acide cristallisé + NaO ($1^{éq} = 2^{lit}$)....	Q'
Liqueur précédente + nHO..........	Q'_1
	$Q' + Q'_1$

8. *Précipitation fractionnée.* — Mentionnons, pour mémoire, la précipitation fractionnée, telle que celle du benzoate de soude par l'acide chlorhydrique, ce dernier étant employé d'abord dans la proportion limite à laquelle l'acide benzoïque déplacé demeure presque entièrement dissous ; puis on ajoute une même dose d'acide chlorhydrique, qui précipite une proportion correspondante d'acide benzoïque (sauf la petite fraction demeurée dissoute dans le faible volume de l'acide chlorhydrique ajouté) ; on répète une troisième et une quatrième fois ces précipitations fractionnées, jusqu'à décomposition totale du benzoate. On mesure chaque fois la chaleur dégagée. La comparaison du premier résultat avec les suivants, jointe à la connaissance de la solubilité de l'acide benzoïque, permet de calculer la

chaleur de dissolution de cet acide (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4[e] série, t. XXIX, p. 344, 348).

Ce procédé implique diverses hypothèses sur les chaleurs de dilution du chlorure de sodium et du benzoate de soude dissous; hypothèses qui sont vraies d'une manière approchée, mais qu'il serait difficile et compliqué de vérifier par un cycle rigoureux d'expériences thermiques.

9. *Doubles décompositions à des dilutions différentes.* — On opère à des dilutions telles que le corps peu soluble demeure, d'une part, entièrement dissous et, d'autre part, précipité suivant une proportion considérable et très-bien déterminée d'ailleurs. Ce procédé peut fournir la mesure de la chaleur de dissolution, mais à la condition de constituer deux cycles complets, compris entre un même état initial et un même état final, tels que les suivants :

État initial... AzO^6Pb dissous dans n HO; NaCl dissous dans nHO; $2m$HO séparés.

État final.... $AzO^6Na + (2n + 2m)HO$, formant une dissolution homogène.

Premier cycle.

(1) $(AzO^6Pb + nHO)$ mêlé à $(NaCl + nHO)$ dégage ... Q

Il se forme par là : $\frac{a}{b}$ PbCl précipité et $\frac{b-a}{b}$ PbCl dissous en présence de AzO^6Na dissous et de $2n$HO.

(2) $\frac{a}{b}$ PbCl dissous complétement dans $2m$HO dégage .... $\frac{a}{b}x$

(3) On mêle cette dernière solution avec la liqueur filtrée qui renferme $\frac{b-a}{b}PbCl + AzO^6Na + 2nHO$, mélange qui dégage .... q

La somme thermique des réactions est. ... $Q + q + \frac{a}{b}x$

D'autre part, on mélange séparément :

Deuxième cycle.

(1) ($AzO^6Pb + n HO$) avec $m HO$, ce qui produit ... q_1
(2) ($NaCl + n HO$) avec $m HO$ .... q_2
Puis on mélange ces deux liqueurs, qui ne doivent donner lieu à aucun précipité; le mélange dégage. ... Q_1

La somme thermique des réactions est..... $q_1 + q_2 + Q_1$

Elle est égale à la précédente, puisque les états initial et final sont identiques :

$$Q + q + \frac{a}{b}x = q_1 + q_2 + Q_1.$$

La chaleur de dissolution x peut dès lors être calculée aisément :

J'avais trouvé ainsi, vers 14 degrés, pour PbCl, en 1871. −2,94
J'ai obtenu, en 1875 .... −2,98

valeurs qui concordent avec le chiffre — 2,97 obtenu directement, mais qui comportent une erreur possible de ± 0,5.

10. Une remarque essentielle doit être faite ici : c'est que la proportion du corps peu soluble (tel que le chlorure de plomb) qui se précipite doit être déterminée directement et dans l'expérience même; mais il ne faudrait pas la conclure de la solubilité normale de ce corps. En effet, il se produit fréquemment des phénomènes de sursaturation. Avec l'azotate de plomb ($1^{éq} = 2^{lit}$), les résultats ont été réguliers dans mes essais; mais, avec une liqueur deux fois aussi étendue, il était resté tout d'abord un excès de chlorure de plomb dissous, excès s'élevant à $1^{gr},35$ par litre, et qui s'est déposé pendant les jours suivants.

En opérant avec un mélange d'acétate de plomb et de chlorure de sodium, 1 équivalent de chacun de ces sels étant dissous dans 2 litres, la proportion de chlorure de plomb précipité tout d'abord n'a guère été que les deux tiers de la proportion calculée d'après la solubilité normale. En effet, la liqueur filtrée a déposé pendant les jours suivants jusqu'à $8^{gr},5$ de chlorure de plomb par litre : quantité à peu près égale à celle qu'elle retenait en dissolution. Ces effets sont dus probablement à la formation de quelque sel double, lequel ne se détruit que lentement dans les liqueurs, même en présence des cristaux du chlorure de plomb.

11. Je ferai observer encore que, parmi les chaleurs de dilution des trois sels qui interviennent ici (chlorure de sodium, azotate de soude et azotate de plomb), les deux premières peuvent être négligées sans grande erreur, tandis qu'il n'en est pas de même pour le sel métallique. En effet, j'ai trouvé :

$AzO^6Pb\,(1^{éq} = 2^{lit})$ + 2 litres d'eau à	16 degrés.	$-0,25$	(1875)
» »	14 »	$-0,21$	(1871)
» »	12 »	$-0,26$	(1875)

nombres concordants dans les limites d'erreurs de ces essais.

12. Cette chaleur de dilution de l'azotate de plomb me semble avoir été négligée dans certaines des équations que M. Thomsen a employées récemment pour calculer la chaleur de combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'oxyde de plomb, en la déduisant de la réaction suivante, opérée avec deux concentrations inégales :

$$[AzO^6Pb + 200\,HO] + [KCl + 200\,HO] \text{ dégage.... } Q$$
$$[AzO^6Pb + 400\,HO] + [KCl + 400\,HO] \text{ » .... } Q_1$$

Pour calculer la chaleur x qui serait dégagée dans l'hy-

pothèse de la formation du chlorure de plomb, sous la forme solide et complétement insoluble, le savant professeur danois pose les équations suivantes (*Journal für praktische Chemie*, N. F., t. XII, p. 91, 1875) :

$$x = Q + ay \quad \text{et} \quad x = Q_1 + 2ay,$$

y étant la proportion de PbCl dissous et a la chaleur de dissolution de ce sel prise avec le signe contraire. Mais cette expression n'est ni rigoureuse, ni même très-approchée, comme je vais l'établir en formant deux cycles complets, conformément au procédé de calcul établi dans la page précédente.

État initial... AzO^6Pb dissous dans 200 HO; KCl dissous dans 200 HO; 400 HO séparés.

État final.... AzO^6K dissous 800 HO; PbCl complétement séparés.

Premier cycle.

(AzO^6 + 200 HO) mêlé avec (KCl + 200 HO) dégage	Q
Il se forme par là $(1-y)$ PbCl précipité et y PbCl dissous, en présence de AzO^6K dissous et de 400 HO.	
Séparons par la pensée yPbCl de la liqueur, cette opération dégagera une quantité de chaleur ay (a étant la chaleur de dissolution de PbCl, prise avec le signe contraire). Soit..................................	ay
Puis ajoutons à la liqueur 400 HO, cette opération dégagera une quantité de chaleur, très-petite d'ailleurs et à peu près négligeable.	q_0
La somme thermique des réactions est.....	$Q + ay + q_0$

Second cycle.

($AzO^6Pb + 200HO$), mêlé avec 200 HO, dégage	q_1
($KCl + 200HO$), mêlé avec 200 HO, dégage	q_2
q_2 est négligeable; mais q_1 est assez considérable, comme on l'a montré tout à l'heure (p. 50).	
Le mélange des deux liqueurs...........	Q_1
Il se forme par la $(1-z)$ PbCl précipité et PbCl dissous en présence de $AzO^6K + 800HO$.	
Séparons, par la pensée, z PbCl de la liqueur, cette opération dégagera une quantité de chaleur az	az
La somme thermique des réactions est égale à	$Q_1 + az + q_1 + q_2$

Cette somme est égale à la précédente

$$Q + ay + q_0 = Q_1 + az + q_1 + q_2.$$

En supposant que la proportion de PbCl demeurée dissoute soit double dans la seconde expérience de ce qu'elle était dans la première, c'est-à-dire en posant $z = 2y$ (ce qui n'est pas toujours vrai en fait, comme on vient de le dire, p. 49, et ce qui réclame une vérification spéciale dans chaque expérience), on aura, en toute rigueur,

$$x = Q + ay = Q_1 + 2ay + q_1 + (q_2 - q_0);$$

q_2 et q_0 sont négligeables séparément et *a fortiori* leur différence; mais q_1, chaleur de dilution de l'azotate de plomb, n'est pas négligeable, car elle vaut environ — 0,25, c'est-à-dire le tiers de la quantité Q_1.

Si j'appelle l'attention sur ces chiffres, ce n'est pas pour relever une erreur, après tout peu importante, mais pour montrer la nécessité de former dans les expériences et les calculs les cycles complets indiqués par une théorie rigoureuse. Je veux aussi manifester une fois de plus la va-

riation de la chaleur de formation des sels métalliques avec la dilution.

13. D'après l'ensemble de mes expériences sur les corps peu solubles, leur chaleur de dissolution offre les mêmes variations de signe et de grandeur que celle des corps très-solubles, aucune relation simple ne semblant exister entre la solubilité d'un corps et la chaleur dégagée par sa dissolution. Voici des chiffres :

L'hydrate de chaux CaO, HO dégage en se dissolvant vers 15 degrés environ.......................... +1,5

Le sulfate de strontiane, corps anhydre, SO^4Sr, et le sulfate de chaux, corps hydraté, $SO^4Ca.2HO$ dégagent, en se dissolvant dans l'eau, des quantités qui sont presque nulles à la température ordinaire, positives un peu au-dessous de 15 degrés, et négatives au-dessus de 25 degrés.

Le chlorure de plomb, $PbCl$, au contraire, a absorbé . — 3,0
Enfin le picrate de potasse $C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2$........ —10,0

Il n'y a là rien qui doive nous surprendre, si nous nous rappelons que la chaleur de dissolution de l'eau, pour un seul et même corps, varie en général de grandeur, et même de signe, avec la température (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 24 à 34). Peut-être serait-il intéressant de comparer, pour une série de corps analogues, les températures auxquelles leurs chaleurs de dissolution, dans une même proportion équivalente d'eau, deviennent identiques.

SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DU STYROLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai annoncé, il y a quelques années (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 160), que le sty-

rolène du styrax possède le pouvoir rotatoire (— 3°, teinte de passage). J'avais parlé, bien entendu, du carbure pur et non de l'huile brute. M. vant't Hoff a contesté récemment la possibilité du fait, pour des motifs théoriques et d'après l'examen de produits extraits par une méthode qui lui est propre, produits qu'il n'a pas d'ailleurs réussi à purifier. J'ai répété mes expériences; j'ai préparé, par les procédés connus qui sont fort simples, une centaine de grammes du carbure pur, volatil à point fixe, 147 degrés. L'analyse, répétée exprès, coïncidait avec la formule $C^{16}H^{8}$. Le pouvoir rotatoire, rapporté à la lumière du sodium,

$$\alpha_D = -3°,1 \text{ (1}^{er}\text{ échantillon)}\ldots \quad -3°,4 \text{ (2}^{e}\text{ échantillon)}.$$

Ces légères différences me semblent attribuables à la formation d'un peu de styrolène inactif pendant les rectifications. Quoi qu'il en soit, le pouvoir rotatoire du styrolène est certain, et toute théorie incompatible avec cette propriété est par là même convaincue d'inexactitude.

SUR LA RECONNAISSANCE DE L'ALCOOL ORDINAIRE MÉLANGÉ AVEC L'ESPRIT-DE-BOIS;

PAR M. BERTHELOT.

Il est peu de problèmes de science pure, si petits qu'ils soient, qui demeurent sans application dans la pratique des arts et de l'industrie. C'est ainsi que la question purement théorique de l'analyse des alcools méthylique et éthylique mélangés a pris, depuis une dizaine d'années, un intérêt considérable, par suite de la présence simultanée de ces deux alcools dans beaucoup de produits livrés au commerce. Je n'ai pas à examiner ici pourquoi et com-

ment ces deux alcools, qui ne se produisent ensemble dans aucune réaction connue, se trouvent associés aujourd'hui si fréquemment dans des matières commerciales; mais, en fait, il est devenu difficile de se procurer de l'esprit-de-bois privé d'alcool ordinaire, et l'alcool ordinaire, à son tour, n'est pas toujours absolument exempt de toute trace d'alcool méthylique. Il en résulte de grandes difficultés dans la préparation des dérivés méthyliques purs, soit pour les besoins de la Science, soit pour les besoins de certaines industries, telles que la fabrication des matières colorantes. De là résultent deux problèmes d'analyse :

1° Reconnaître la présence de l'alcool ordinaire dans l'esprit-de-bois;

2° Reconnaître la présence de l'alcool méthylique dans l'alcool ordinaire.

Ce dernier problème semble résolu par la méthode élégante que MM. Riche et Bardy ont présentée récemment; mais je crois utile de donner ici la solution pratique du premier problème, solution que j'expose depuis seize ans dans mes cours, et que j'ai eu occasion de communiquer à plusieurs chimistes, qui en ont tiré le meilleur parti [1]. Ce procédé peut être appliqué fructueusement, soit à l'examen des alcools méthyliques du commerce, soit à l'examen des produits alcooliques mélangés avec l'esprit-de-bois véritable, qui pourraient être présentés à l'occasion sous le nom trompeur d'*esprit-de-bois*.

Le procédé est fondé sur les réactions classiques de l'alcool méthylique, telles que MM. Dumas et Peligot nous les ont fait connaître : il consiste à chauffer le mélange suspect avec 2 fois son volume d'acide sulfurique concen-

---

[1] Voir *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 2e série, t. XI, p. 354; 1869.

tré. Dans ces conditions, l'alcool méthylique fournit de l'éther méthylique gazeux, entièrement absorbable par l'eau ou par l'acide sulfurique concentré; tandis que l'alcool ordinaire produit de l'éthylène, gaz presque insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré (au moins par le fait d'une expérience de courte durée). Au contraire, l'éthylène peut être caractérisé et dosé en le faisant absorber par le brome.

En opérant avec les précautions ordinaires des analyses gazeuses, on peut reconnaître ainsi la présence de l'alcool ordinaire dans un esprit-de-bois, même lorsque la proportion de l'alcool ordinaire s'élève seulement à 1 ou 2 centièmes. L'acétone et les impuretés normales de l'esprit-de-bois véritable peuvent fournir, dans les mêmes conditions, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, mais non de l'éthylène [1].

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE SUR LES CARBURES, LES SILICIURES ET LES BORURES DE FER ET DE MANGANÈSE;

PAR MM. L. TROOST ET P. HAUTEFEUILLE.

Le fer et le manganèse chauffés avec du charbon se chargent d'une proportion de carbone variable avec les conditions de l'expérience. Ce carbone est-il dissous dans le métal ou est-il combiné avec lui? C'est une question que

[1] L'acétone donne en outre quelques millièmes de propylène et d'hydrure de propylène (*Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 62); mais le propylène est absorbé par l'acide sulfurique, et l'hydrure de propylène est insoluble dans le brome. La présence de ces deux gaz ne saurait donc troubler la reconnaissance de l'éthylène, outre que la proportion en est si faible qu'elle passerait inaperçue, même avec des mélanges très-riches en acétone.

l'analyse seule ne pouvait trancher. L'emploi du calorimètre devait nous permettre de la résoudre ([1]). En effet, si ces métaux dissolvent simplement le carbone, les produits ainsi obtenus devront, lorsqu'on les attaquera par un réactif convenable, dégager sensiblement autant de chaleur qu'en dégagerait la quantité de métal qu'ils contiennent.

Si, au contraire, il y a eu formation d'un composé stable de métal et de carbone, et par suite perte de chaleur au moment de la combinaison, les carbures obtenus devront dégager des quantités de chaleur très-notablement inférieures à celles que dégagerait la quantité de métal qu'ils contiennent.

Le bichlorure de mercure humide, qui, entre les mains de M. Boussingault, a donné une méthode d'analyse des fontes à la fois élégante et très-exacte, nous a fourni un réactif précieux pour nos recherches. Comme il attaque à froid les divers fers ou manganèse carburés, il nous a permis d'amener les composés à un état final comparable ([2]).

I. — *Fer carburé.*

Nous avons opéré sur une fonte au bois très-pure. Une partie a été coulée en coquille pour obtenir un refroidissement brusque, une autre abandonnée à un lent refroidissement; on obtient ainsi : 1° une fonte blanche, cassante comme du verre, contenant 4 pour 100 de carbone com-

---

([1]) M. Berthelot a déjà employé le calorimètre pour traiter des questions analogues.

([2]) Le calorimètre employé est le thermomètre à calories de M. Favre, placé dans une cave à température sensiblement constante. Les matières sont limées ou pulvérisées au moment même de l'expérience, mélangées à sec avec 40 fois leur poids de bichlorure de mercure, puis placées dans le moufle en platine du calorimètre. L'addition de 10 centimètres cubes d'eau et l'emploi d'un agitateur permettent de déterminer la réaction dans un temps assez court pour les observations calorimétriques.

biné; 2° une fonte grise à grains fins, contenant 2,8 pour 100 de carbone combiné et 0,9 pour 100 de carbone à l'état de graphite.

1 gramme de fonte blanche dégage, lorsqu'on la traite par le bichlorure de mercure, 861 calories.

1 gramme de fonte grise dégage, dans les mêmes conditions, 845 calories. *La chaleur de chloruration de la fonte blanche est donc plus grande que celle de la fonte grise.*

L'attaque de 1 gramme de fer à peu près exempt de carbone dégage seulement 827 calories.

De ces données on déduit la chaleur de chloruration, aux dépens du bichlorure de mercure, d'un même poids de fer plus ou moins carburé [1].

	Chaleur dégagée.
1 gramme de fer contenant des traces de carbone.	827^{cal}
$1^{gr},040$ de fonte grise (contenant 1 gramme de fer)..	879
$1^{gr},041$ de fonte blanche (contenant 1 gramme de fer).	896

(1) Les quantités de chaleur fournies à l'appareil permettent immédiatement des comparaisons; cependant, pour rapprocher aisément nos résultats de ceux qu'on pourrait obtenir par une autre méthode d'attaque, nous avons dû fixer la chaleur de chloruration du bichlorure de mercure. Cette donnée fondamentale a été déduite de la comparaison des chaleurs de chloruration du zinc par l'acide chlorhydrique et par le bichlorure de mercure. Le nombre que nous avons déduit de nos expériences en le rapportant au calomel précipité est 21 800.

M. Berthelot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 1517), en faisant réagir le chlore gazeux sur le calomel, a trouvé que la transformation de ce sel en bichlorure dissous s'accompagne d'un dégagement de 20 000 à 22 600 calories.

Calcul de la chaleur de chloruration du bichlorure de mercure.

D'après M. Favre, la formation du chlorure de zinc anhydre aux dépens du zinc et du chlore gazeux dégage 51 057 calories.

Les réactions complexes qui se produisent au contact du bichlorure de mercure en excès, du protochlorure de mercure et du chlorure de zinc dégagent 6250 calories.

Soit 57 307 calories pour ces deux actions successives.

L'attaque du zinc par le bichlorure de mercure, qui amène directement

Ces résultats, obtenus en expérimentant sur des métaux préparés avec soin, afin d'éviter les perturbations qu'apporte la présence du silicium, du soufre ou du phosphore, établissent que les fontes, si on les considère comme des combinaisons, appartiennent, à la température ordinaire, à la catégorie des composés constitués avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments.

Les aciers traités de la même façon nous ont donné pour la chaleur de chloruration du fer qu'ils contenaient des nombres très-voisins, mais supérieurs à ceux que nous avons obtenus avec le fer exempt de carbone. Les différences observées sont cependant trop faibles pour qu'on puisse dans ce cas établir autre chose que le sens du phénomène. Au point de vue qui nous occupe, les aciers viennent se placer dans la série des carbures de fer, constitués à la température ordinaire avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments.

L'étude calorimétrique, d'accord avec les propriétés des fontes et aciers, conduit à ranger ces corps à côté des composés peu stables, capables de se dissocier aisément aux températures élevées.

Nous allons voir que le manganèse se conduit diffé-

---

le mélange à ce même état final, dégage 29 100 : la différence 28 207 représente la chaleur de chloruration du bichlorure de mercure solide en partant du chlore et du protochlorure de mercure précipité. Ce protochlorure de mercure retient plus de chaleur que le calomel. En attaquant un même poids de ces deux corps par une dissolution de cyanure de potassium, nous avons trouvé que le premier dégage 3040 calories de plus par équivalent.

Enfin, en tenant compte de la chaleur de dissolution du bichlorure, 3300 calories, la chaleur de chloruration du calomel est de 21 870 lorsque ce composé insoluble passe à l'état de sublimé corrosif dissous sous l'influence du chlore gazeux. C'est ce nombre seul qu'on peut comparer à ceux donnés par M. Berthelot. Mais la chaleur de chloruration que nous avons admise est 24 907 calories, parce que le protochlorure qui prend naissance dans nos expériences retient 3040 calories de plus que celui sur lequel M. Berthelot a expérimenté.

remment : qu'il forme avec le carbone des combinaisons avec dégagement de chaleur comme les composés les plus stables de la Chimie.

II. — *Carbure de manganèse.*

Le manganèse préparé en réduisant son oxyde rouge par le charbon dans un creuset de chaux peut être obtenu plus ou moins carburé. Ces carbures, traités par le bichlorure de mercure, dégagent des quantités de chaleur très-différentes, suivant la teneur en carbone.

Un carbure contenant 4,8 pour 100 de carbone dégage beaucoup plus de chaleur qu'une fonte blanche aussi riche en carbone.

Nous avons trouvé pour sa chaleur de chloruration, aux dépens du bichlorure de mercure, 1190 calories ; tandis qu'un autre carbure préparé de la même manière et contenant 5,8 pour 100 de carbone dégage, dans les mêmes circonstances, 1010 calories; 1 pour 100 de carbone en plus abaisse donc la chaleur de chloruration de 180 calories.

Enfin, en maintenant pendant deux heures le manganèse en fusion dans un creuset de charbon, nous avons obtenu un carbure de manganèse, contenant 6,7 pour 100 de carbone. Ce carbure, soumis à un refroidissement très-lent, présente de véritables solides de clivage; sa composition correspond à la formule Mn^3C.

Ce carbure, saturé de charbon, est difficilement attaqué par le bichlorure de mercure ; il dégage encore moins de chaleur que les deux carbures précédents, 386 calories seulement par gramme.

La perte de chaleur considérable, analogue à celle qui accompagne la production des combinaisons les mieux caractérisées, nous paraît de nature à faire admettre que ces deux corps sont combinés.

Nous étudierons prochainement les propriétés de ce carbure.

III. — *Ferromanganèses.*

L'industrie prépare aujourd'hui des produits cristallins (ferromanganèses du commerce) contenant du fer, du carbone et une forte proportion de manganèse. Nos expériences calorimétriques ont porté sur trois séries d'échantillons, contenant le manganèse et le fer à très-peu près dans les rapports de $Mn^2 Fe^3$, Mn^2Fe^2, Mn^2Fe, la proportion de carbone variant entre 6,2 et 6,7.

Les quantités de chaleur dégagées par 1 gramme de ces trois produits sont 307, 239 et 431 calories, lorsqu'on les attaque par le bichlorure de mercure.

Si l'on calcule la chaleur de chloruration en partant du carbure de manganèse $Mn^3 C$, que nous avons décrit plus haut, et du fer le plus carburé, qui, d'après les dernières recherches de M. Boussingault, a une composition correspondant à $Fe^5 C$, on obtient des nombres bien supérieurs à ceux déduits des expériences. Ces ferromanganèses sont donc constitués avec dégagement de chaleur, et par suite on doit les considérer comme encore plus stables que le carbure de manganèse.

IV. — *Siliciure de fer.*

Le fer paraît s'unir en toute proportion avec le silicium.

Les siliciures de fer ne cessent d'être attaqués par le bichlorure de mercure humide que s'ils contiennent plus de 14 pour 100 de silicium ; ceux qui en renferment moins agissent avec assez de rapidité pour qu'il nous ait été possible de faire des déterminations calorimétriques comparatives.

Nous résumons dans le tableau ci-joint les résultats obtenus avec 1 gramme de matière :

	Chaleur dégagée.	Chaleur calculée à partir des éléments.	Différence.
Siliciure de fer contenant 3,5 de silicium et 0,6 pour 100 de carbone........	970	970	0
Siliciure de fer contenant 7,0 de silicium et 0,4 pour 100 de carbone........	1050	1125	75
Siliciure de fer contenant 12 de silicium et 0,4 pour 100 de carbone.......	1185	1295	110
Siliciure de fer contenant 14 de silicium et 0,4 pour 100 de carbone........	1270	1425	155

A l'inspection des nombres de calories inscrits dans la première colonne, on constate que les quantités de chaleur dégagées par un même poids de siliciure augmentent avec la teneur en silicium.

Nous avions déjà constaté pour les fontes que la chaleur de chloruration y croît avec la quantité de carbone dissous ou combiné, et, comme le carbone mis à nu n'intervenait pas dans la quantité de chaleur mesurée, nous avions pu en conclure immédiatement que les fontes sont constituées avec absorption de chaleur, à partir de leurs éléments. Mais, en attaquant par le bichlorure humide un silicium de fer, on obtient non-seulement du chlorure de fer, mais aussi de la silice; l'expérience fournit donc un nombre qui mesure à la fois la chaleur de chloruration du fer et celle d'oxydation du silicium. Il faut dans ce cas calculer la quantité de chaleur que dégageraient dans les mêmes conditions les éléments du siliciure pris séparément. Or nous avons précédemment montré que la chaleur de chloruration du fer par le bichlorure de mercure humide est de 827 calories par gramme. Quant à la donnée relative au silicium, comme ce métalloïde n'est pas attaqué directement par le même réactif, nous avons dû déduire des expériences que nous avons publiées

en 1870 ([1]) la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme de silicium amorphe passant à l'état de silice hydratée en même temps qu'une quantité équivalente de bichlorure est amenée à l'état de calomel. Nous avons trouvé ainsi 5140 calories pour la chaleur dégagée par l'attaque de 1 gramme de silicium.

A l'aide de ces deux nombres antérieurement déterminés par nous, il a été possible de calculer ceux qui sont inscrits dans la deuxième colonne du tableau précédent. L'union du silicium et du fer ne s'accompagne donc que d'un dégagement de chaleur à peu près nul pour les proportions de silicium que l'on rencontre dans les produits métallurgiques.

Nous allons voir que les siliciures de manganèse conduisent à des conclusions complétement différentes.

V. — *Siliciure de manganèse.*

Le silicium et le manganèse s'unissent à haute température. Les méthodes décrites par les chimistes donnent des produits renfermant jusqu'à 30 pour 100 de silicium. Nous avons préparé des siliciures moins riches, en portant rapidement au rouge blanc un mélange de siliciure à 30 pour 100 et de manganèse aussi peu carburé que possible.

En opérant ainsi, nous avons obtenu des siliciures à 8,2 et à 12 pour 100 de silicium contenant au plus 1 pour 100 de carbone.

Ces siliciures sont attaqués assez rapidement par le bichlorure de mercure humide; ils fournissent les données calorimétriques suivantes.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 252.

	Chaleur dégagée.	Chaleur calculée à partir des éléments.	Différence.
1 gramme de siliciure à 8 de silicium et 1 de carbone pour 100 donne.	1330	2160	830
1 gramme de siliciure à 12 de silicium et 1 de carbone pour 100 donne	1250	2280	1030

Les chiffres de la première colonne nous montrent que la quantité de chaleur dégagée diminue quand la proportion de silicium augmente : c'est l'inverse de ce que nous avions constaté avec le siliciure de fer.

Les carbures de manganèse nous avaient déjà donné des résultats analogues, et nous avions pu en déduire immédiatement que l'union du carbone avec le manganèse se fait avec dégagement de chaleur, et que par suite les carbures de manganèse sont des combinaisons très-stables. Mais ici, le silicium étant attaqué en même temps que le manganèse, il est nécessaire de comparer la chaleur de chloruration du siliciure à celle de ses éléments. Or le manganèse à 1 pour 100 de carbone dégagerait par gramme 1910 calories et le silicium donnerait 5140 calories. Ces données permettent de calculer les quantités de chaleur que dégageraient les éléments du siliciure de manganèse pris à l'état de liberté et de constater, comme le montre la deuxième colonne, qu'elles sont de beaucoup supérieures à celles que donnent les siliciures. On reconnaît ainsi que les éléments du silicium à 8,2 pour 100 ont perdu par le fait de la combinaison les $\frac{2}{5}$ de la chaleur qu'ils dégageraient s'ils étaient libres, et que les éléments du siliciure à 12 pour 100 ont perdu $\frac{1}{2}$ de la chaleur qu'ils dégageraient s'ils étaient libres.

Les phénomènes thermiques qui accompagnent l'attaque des carbures et des siliciures de manganèse sont donc comparables.

VI. — *Borure de manganèse.*

Le manganèse se combine plus aisément que le fer avec le bore; aussi, tandis qu'il faut recourir à l'emploi du bore cristallisé pour préparer un borure de fer pur, l'acide borique chauffé dans un creuset de charbon avec le carbure de manganèse Mn^3C fournit immédiatement un borure de manganèse en petits cristaux d'un gris violet. L'analyse nous a montré que c'est une combinaison définie renfermant exactement 1 équivalent de bore pour 1 équivalent de manganèse. Sa formule est donc MnBo [1].

Le borure de manganèse cristallisé et bien exempt de manganèse en excès se dissout dans les acides en dégageant de l'hydrogène. L'acide chlorhydrique gazeux ne l'attaque que lentement au rouge sombre. Il ne décompose l'eau qu'à 100 degrés. Les dissolutions alcalines sont attaquées à une température un peu moins élevée. Le bichlorure de mercure humide le transforme en quelques minutes en chlorure de manganèse, acide borique et acide chlorhydrique. Le cyanure de mercure l'attaque également en présence de l'eau.

---

(1) L'action à haute température du carbure de manganèse sur l'acide borique rappelle l'action du carbure de fer sur la silice ou les silicates; on observe un dégagement d'oxyde de carbone et une diminution progressive de la teneur en carbone du métal réagissant : c'est ce qui explique pourquoi le borure de manganèse préparé avec un métal carburé ne contient plus ni carbone libre, ni carbone combiné.

Le carbure de manganèse chauffé de même avec du cuivre ou de l'antimoine forme avec ces corps des alliages complétement exempts de carbone. Le carbone primitivement combiné au manganèse est éliminé sous forme de paillettes de graphite.

VII. — *Chaleur de combinaison du borure de manganèse et des borures de fer.*

Nous avons établi que le carbone et le silicium forment avec le manganèse une combinaison définie, tandis que ces métalloïdes, en s'unissant au fer à haute température, ne forment que difficilement des combinaisons.

Il y avait donc un certain intérêt à rechercher si le bore, que l'on place d'ordinaire à côté du carbone et du silicium, présenterait, dans ses combinaisons avec le fer et le manganèse, des différences de même ordre au point de vue calorifique.

Le borure de manganèse à 28 pour 100 de bore MnBo dégage 1697 calories par gramme lorsqu'on l'attaque par le bichlorure de mercure humide, tandis que ses éléments pris à l'état libre en dégageraient 4184 [1]. La différence, 2487 calories, représente la chaleur dégagée dans l'acte de la combinaison ; elle est plus de la moitié de la chaleur totale disponible.

Quant aux borures de fer préparés par le bore cristallisé et le fer, un premier produit encore un peu malléable et contenant 11 pour 100 de bore dégage 1205 calories ; la chaleur calculée, en supposant les éléments libres, serait 1722 calories. La différence, 517 calories, est déjà notable. Un second produit, cristallin, cassant, contenant 23 p. 100 de bore, dégage 1486 calories. La chaleur calculée en supposant ses éléments libres serait 3097 calories. Il y a donc 1611 calories perdues au moment de la combinaison, c'est-

---

[1] Pour faire ce calcul, il faut connaître la chaleur de chloruration du bore par le bichlorure de mercure; on peut déduire de cette donnée des expériences publiées par nous en 1870 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 185) sur la chaleur de combustion du bore; 1 gramme de bore amorphe dégage dans ces conditions 98 640 calories.

à-dire environ moitié de la quantité de chaleur disponible.

En résumé, le borure de manganèse possède le caractère thermique de toute combinaison chimique très-énergique, il dégage dans le calorimètre beaucoup moins de chaleur que n'en produiraient ses éléments séparés. La différence entre ces deux quantités de chaleur est à peu près aussi considérable quand il s'agit des borures de fer, de sorte que l'opposition que nous avons observée entre les combinaisons formées par le fer et par le manganèse avec le carbone et le silicium n'existe plus pour les combinaisons de ces métaux avec le bore.

VIII. — *Chaleur de combinaison des fers et des manganèses sulfurés ou phosphorés.*

On sait que de petites quantités de soufre ou de phosphore ne font pas perdre au fer son éclat métallique, mais que sa malléabilité et sa ténacité sont profondément modifiées. Ces fers sulfurés ou phosphorés, qu'on ne peut assimiler ni à des sulfures ni à des phosphures de fer, se comportent d'une manière complétement différente, lorsqu'on les étudie au point de vue calorifique. Ainsi deux fers sulfurés contenant l'un 1,8 et l'autre 5,4 pour 100 de soufre, traités par le bichlorure de mercure humide, dégagent, par gramme, 810 et 840 calories; or la quantité de fer contenue dans ces corps dégagerait seule 810 à 780 calories. Le métal à 8,1 pour 100 de soufre, proportion déjà considérable, possède donc à peu près la même chaleur de chloruration que le fer qu'il renferme, tandis que le fer à 5,4 pour 100 de soufre dégage plus de chaleur que n'en produirait le fer qu'il renferme. Il en est tout autrement dans le cas des fers phosphorés. En effet, en traitant deux fers phosphorés contenant l'un 5 et l'autre 9,5 pour 100 de phosphore, nous avons obtenu 790 et 480 calories par gramme. La chaleur dégagée

par l'oxydation du phosphore, quoique considérable, ne masque pas ici la perte de chaleur. On peut donc en conclure immédiatement que le fer phosphoré s'est formé avec un grand dégagement de chaleur et que, par suite, c'est une combinaison stable. Quant au fer sulfuré, il ressemble au siliciure de fer dont la formation s'accompagne probablement d'un dégagement de chaleur à peine sensible. On sait, du reste, que le soufre est plus facile à éliminer que le phosphore.

Quant aux manganèses sulfurés ou phosphorés préparés avec le carbure de manganèse, ils sont difficilement attaqués par le bichlorure de mercure humide, signe certain que la formation de ces composés s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur et qu'ils sont plus stables que ceux correspondants du fer.

IX. — *Rôle du manganèse en métallurgie.*

Les résultats des nombreuses expériences calorimétriques que nous avons consignées dans ce Mémoire, et dans les précédents, pourraient faire penser que le manganèse employé dans le traitement des fers impurs se combine aux matières étrangères, et que ce sont ces combinaisons dissoutes ou disséminées dans la masse métallique qui rendent plus facile sa purification, en communiquant aux éléments à éliminer l'oxydabilité propre aux composés correspondants du manganèse.

Il en est souvent ainsi, mais le manganèse joue aussi un rôle plus simple et plus facile à assigner, celui de réducteur de l'oxyde de fer.

En effet, dans plusieurs opérations métallurgiques, l'élimination du soufre ou du phosphore exige, pour être poussée assez loin, une oxydation prolongée qui fournit un métal intimement mélangé d'oyde de fer. L'addition d'un ferromanganèse composé, toujours très-riche en car-

bone, ainsi que nous l'avons établi, restitue au métal le carbone qu'il doit contenir et réduit avec dégagement de chaleur l'oxyde de fer à la fois par son carbone et son manganèse.

L'oxyde de manganèse formé et disséminé dans le métal ne présente pas le même inconvénient que l'oxyde de fer, car il passe presque immédiatement dans la scorie en entraînant encore des impuretés.

En résumé : soit que le manganèse existe dans le métal avant sa purification, soit qu'on l'ait ajouté après un affinage prolongé, le rôle important qu'il joue dans la métallurgie du fer est dû : 1° à la formation de composés qui se produisent avec un dégagement de chaleur plus grand que celui qui répond aux composés du fer; 2° à la scorification facile de ces composés, car ils jouissent de la propriété de s'oxyder en dégageant plus de chaleur que ceux qui contiennent la même proportion de fer, surtout lorsque ces composés se trouvent, comme c'est le cas en métallurgie, en présence d'un très-grand excès de métal.

Indépendamment de ces résultats, nos déterminations calorimétriques nous ont permis d'établir :

1° Que les fers carburés sont constitués avec absorption de chaleur à partir de leurs éléments. Ce fait classe les fontes dans la catégorie des corps explosifs ou dans celle des dissolutions.

2° Que le manganèse et le carbone s'unissent en dégageant beaucoup de chaleur. Sous ce rapport, le carbure de manganèse Mn^3C est comparable aux composés les plus stables de la Chimie minérale.

3° Que la combinaison du manganèse avec le fer et le carbone s'accompagne également d'un grand dégagement de chaleur et que, par suite, les ferromanganèses sont des combinaisons véritables.

4° Que le silicium s'unit au manganèse en dégageant beaucoup de chaleur et, par suite, forme avec ce métal des

combinaisons très-stables, comme celles que forme le carbone.

5° Que le rapprochement de ces deux métalloïdes, carbone et silicium, se poursuit quand on considère leur action sur le fer; ils se conduisent tous deux comme s'ils se dissolvaient dans ce métal.

SUR LA CHALEUR DE COMBINAISON DU BORE ET DU SILICIUM AVEC LE CHLORE ET AVEC L'OXYGÈNE;

PAR MM. L. TROOST ET P. HAUTEFEUILLE.

Le bore et le silicium n'avaient été jusqu'ici l'objet d'aucune détermination calorimétrique, quoique les chimistes aient souvent signalé l'intérêt qui s'attache aux chaleurs de combustion de ces corps et en particulier à celle du silicium, qui fonctionne utilement comme combustible dans plusieurs opérations métallurgiques.

Les propriétés des produits de l'oxydation du bore et du silicium rendent impossible toute détermination directe de la chaleur de combustion de ces deux corps. Il faut nécessairement, pour obtenir ces constantes, prendre une voie détournée et passer par des combinaisons intermédiaires, ce qui complique le problème à résoudre.

Ainsi pour le silicium, inattaquable à froid par tous les corps simples et par les acides isolés, nous avons dû avoir recours à l'acide nitrofluorhydrique, seul réactif ayant la propriété d'attaquer, à la température ordinaire, les diverses variétés du silicium. Cette réaction précieuse ne nous a permis elle-même que de déterminer la différence des chaleurs de combustion du silicium sous ses divers états.

Pour avoir la chaleur de combustion de l'une de ces

variétés, le silicium amorphe, nous avons dû disposer l'expérience de manière à rendre possible l'attaque du silicium amorphe par le chlore dans le moufle du calorimètre. C'est ce que nous avons réalisé en mêlant à ce silicium une petite quantité de bore amorphe [1]. Le chlore, en arrivant sur ce mélange, dégageait par sa combinaison avec le bore assez de chaleur pour porter au rouge quelques points du silicium, et l'attaque une fois commencée pouvait se continuer et se compléter. Les chlorures de bore et de silicium formés étaient, dans le calorimètre même, mis en contact avec de l'eau, au fur et à mesure de leur production.

Pour déduire de cette expérience les résultats dus à l'attaque du silicium par le chlore et à la réaction du chlorure de silicium sur l'eau, il nous a fallu, dans une première série d'expériences, déterminer la chaleur dégagée dans la combinaison du bore avec le chlore, et avec l'oxygène. Nous allons décrire successivement ces différentes opérations, que nous avons réalisées dans le calorimètre à plusieurs moufles de M. Favre.

I. — *Chaleur dégagée dans la combinaison du chlore avec le bore.*

En faisant arriver dans le moufle du calorimètre du chlore sec sur du bore amorphe, nous avons déterminé la formation directe du chlorure de bore; mais, ce produit étant trop volatil pour être condensable à la température de l'appareil, nous avons dû le faire réagir au fur et à mesure de sa formation sur de l'eau placée au fond du même moufle.

Pour obtenir ce résultat, nous avons placé dans le fond

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 185.

d'un des moufles un tube en verre 2 fois replié sur lui-même, de manière à présenter trois branches verticales. Dans la première branche, celle par laquelle arrivait le chlore, nous avons placé le bore, après avoir garni intérieurement les parois de cette partie du tube avec des feuilles minces de mica, pour éviter la rupture au moment où la combinaison se produit avec chaleur et lumière ([1]). Le chlorure de bore formé sortait par l'extrémité inférieure de la troisième branche qui plongeait d'une très-petite quantité dans l'eau. Les vapeurs qui échappaient à l'action de l'eau dans ce premier moufle étaient absorbées par de l'eau placée dans un second moufle du même calorimètre. Cette dernière portion de liquide était à la fin de l'expérience refoulée dans le premier moufle, de manière à noyer le tube où s'était faite la combustion et à établir rapidement l'équilibre de température en tous les points.

La chaleur dégagée et mesurée était donc la somme de la chaleur de la combinaison du bore avec le chlore et de celle de la combinaison du chlorure avec l'eau ou de leur décomposition mutuelle. Pour déduire de cette expérience la chaleur de combustion du bore dans le chlore, il faut d'abord connaître la chaleur que peut dégager le poids de chlorure de bore formé en réagissant sur la quantité d'eau placée dans le calorimètre.

Nous avons déterminé cette chaleur en faisant, dans une expérience spéciale, réagir un poids convenable de chlorure de bore préparé d'avance sur de l'eau placée dans le calorimètre, et en quantité telle, que le rapport de son poids à celui du chlorure de bore employé fût exactement le même que dans l'expérience précédente. Nous avons constaté ainsi que 1 équivalent de chlorure de bore dégage, en réagissant sur 140 fois son poids d'eau, 79200 calories.

([1]) Cette disposition permet de mesurer la chaleur dégagée par des combustions vives réalisées dans l'appareil destiné aux combustions lentes.

En retranchant le nombre fourni par la seconde expérience du résultat obtenu par la première, nous avons obtenu, comme moyenne de six expériences concordantes, le nombre 104000 calories pour la chaleur que dégage 1 équivalent de bore en se combinant avec 3 équivalents de chlore.

II. — *Chaleur dégagée dans la combinaison du bore avec l'oxygène.*

La première expérience décrite plus haut, c'est-à-dire la formation du chlorure de bore et sa réaction sur l'eau, nous a donné comme produit définitif un liquide que l'on peut regarder comme formé d'acide borique et d'acide chlorhydrique en dissolution très-étendue. Pour en déduire la somme des quantités de chaleur dégagées dans la combinaison du bore avec l'oxygène et dans la combinaison de l'acide borique avec l'eau, il nous a suffi d'emprunter un des nombres déterminés par M. Favre. Ce savant a montré que chaque équivalent d'acide chlorhydrique très-étendu, produit par l'action du chlore sur l'eau en présence d'un corps oxydable, s'accompagne d'un dégagement de 6800 calories. En retranchant du dégagement total de chaleur fourni par la première expérience autant de fois 6800 calories qu'il s'y est formé d'équivalents d'acide chlorhydrique, nous éliminons le dégagement calorifique dû à l'intervention du chlore dans la réaction, et nous obtenons le dégagement de chaleur qui accompagnerait la formation de l'acide borique en solution dans l'acide chlorhydrique étendu.

Pour passer de cette quantité de chaleur à celle que donnerait le bore en formant, non plus de l'acide borique dissous, mais de l'acide borique fondu, il nous a fallu en retrancher la chaleur que dégage un poids d'acide borique anhydre égal à celui qui s'est produit dans l'expérience,

en se dissolvant dans un même poids d'acide chlorhydrique au même état de dilution. Cette dernière détermination a été obtenue par plusieurs expériences préliminaires.

Le calcul de nos expériences donne pour la chaleur de combustion de 1 équivalent de bore, passant à l'état d'acide borique anhydre, 158 620 calories. L'ensemble des résultats que nous avons obtenus est consigné dans le tableau suivant :

	Bore amorphe	
	par équivalent.	par gramme.
Chaleur dégagée dans la combinaison du bore avec l'oxygène....	158600	14420
Chaleur dégagée dans la combinaison du bore avec le chlore................	104000	9455
Chaleur dégagée dans la réaction du chlorure de bore sur 140 fois son poids d'eau	79200	7200

Ces nombres ont été obtenus avec le bore amorphe préparé en traitant le borax fondu par le sodium. Le produit, bien épuisé par l'eau, a été purifié successivement par les acides chlorhydrique, fluorhydrique et nitro-fluorhydrique, puis lavé de nouveau et enfin desséché dans le vide en présence de l'acide sulfurique. Pendant tout le cours de la purification, on a évité toute élévation de température capable de faire perdre au bore la propriété de s'enflammer à la température ordinaire dans le chlore. Les nombres qui précèdent se rapportent donc tous à la variété de bore amorphe la plus altérable.

III. — *Chaleur dégagée dans la combinaison du silicium amorphe avec le chlore.*

Pour déterminer l'attaque du silicium amorphe par le chlore dans le moufle du calorimètre, nous avons mêlé au silicium $\frac{1}{10}$ de son poids de bore amorphe. La disposition

adoptée est celle décrite plus haut. La chaleur dégagée dans l'expérience et mesurée par le calorimètre est due d'abord à la chaleur produite par la combinaison du bore avec le chlore et à la réaction sur l'eau du chlorure de bore formé ; ensuite à la chaleur dégagée dans la combinaison du silicium avec le chlore, et à la réaction sur l'eau du chlorure de silicium produit.

On élimine la quantité de chaleur due à l'intervention du bore en retranchant du résultat le nombre de calories qu'aurait dégagées l'attaque du bore seul, nombre que l'on peut déduire des chiffres inscrits dans le tableau cité plus haut. Il faut ensuite, pour isoler la chaleur due à la seule combinaison du chlore avec le silicium, retrancher encore de ce même résultat total la chaleur dégagée dans la réaction du chlorure de silicium sur l'eau.

Nous avons déterminé la valeur de cette dernière correction en faisant réagir des poids de chlorure de silicium et d'eau égaux à ceux qui s'étaient trouvés en présence dans l'opération précédente. Nous avons constaté que 1 équivalent de chlorure de silicium, réagissant sur 140 fois son poids d'eau, dégage 40825 calories.

Le calcul de nos résultats nous a donné, comme moyenne de plusieurs déterminations concordantes, le nombre 5630 calories pour la chaleur que dégage 1 gramme de silicium amorphe en se combinant au chlore pour former le chlorure de silicium.

IV. — *Chaleur dégagée dans la combinaison du silicium amorphe avec l'oxygène.*

L'attaque du silicium amorphe par le chlore et la réaction sur l'eau du chlorure formé nous ont donné, comme produits, de l'acide chlorhydrique très-étendu et de la silice. En retranchant de la quantité de chaleur due à cette double réaction, et déduite de la première expérience faite plus

haut, la chaleur due à la production de l'acide chlorhydrique en solution étendue comme nous l'avons fait dans le cas du bore, nous éliminons le dégagement calorifique dû à l'intervention du chlore dans la réaction et nous obtenons la quantité de chaleur dégagée dans la formation de la silice hydratée.

Pour passer de cette quantité de chaleur à celle qu'aurait donnée le silicium en brûlant et donnant de la silice anhydre, nous avons déterminé la quantité de chaleur qu'il faut enlever à la silice hydratée pour l'amener à l'état de silice calcinée. La valeur de cette correction a été fixée en formant successivement avec ces deux variétés de silice une même combinaison, l'acide hydrofluosilicique, et comparant les quantités de chaleur qui accompagnent ces réactions.

Le calcul de nos expériences nous donne, pour la chaleur de combustion de 1 gramme de silicium passant à l'état de silice calcinée, 7830 calories.

V. — *Chaleur de transformation isomérique du silicium amorphe en silicium cristallisé ou en silicium fondu.*

Cette chaleur de transformation isomérique s'obtient en dissolvant les différentes variétés du silicium dans l'acide nitrofluorhydrique. Des expériences successives, exécutées sur d'égales quantités du même acide, agissant sur des poids égaux de silicium amorphe et de silicium cristallisé, nous ont permis de calculer la différence des effets calorifiques dus à l'attaque de ces deux corps, par l'acide nitrofluorhydrique, et, par suite, la différence des quantités de chaleur dégagées par leur oxydation.

Nous avons, en opérant ainsi, reconnu que le silicium amorphe se transforme en silicium cristallisé, en dégageant 290 calories par gramme.

Quant au silicium fondu, il dégage, lorsqu'on le traite

par l'acide nitrofluorhydrique, la même quantité de chaleur que le silicium cristallisé. Cette égalité dans le pouvoir calorifique ne nous a plus étonné lorsque nous avons eu constaté par l'expérience que, sous ces deux états, le silicium conserve la même densité. MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler ont d'ailleurs établi que le silicium fondu cristallise en se solidifiant, et que ces cristaux ont exactement la même forme que le silicium cristallisé par dissolution dans un métal.

L'ensemble des résultats numériques que nous avons obtenus est consigné dans le tableau suivant :

	Silicium amorphe		
	par gramme	par équivalent. Si = 14.	Si = 21.
Chaleur dégagée dans la combinaison avec l'oxygène...	7830	109620	164430
Chaleur dégagée dans la combinaison avec le chlore....	5630	78820	118230
Chaleur dégagée dans la réaction du chlorure de silicium sur 140 fois son poids d'eau.	2915	40820	61220
Chaleur dégagée dans la transformation isomérique du silicium amorphe en silicium cristallisé.........	290	4060	6090

Des nombres inscrits au tableau qui précède et au tableau du § II, il résulte qu'à poids égal le pouvoir calorifique diminue du bore au carbone et du carbone au silicium, dans le cas où l'oxydation du carbone est maximum. Si, au lieu de comparer des poids égaux, nous comparons des poids équivalents, nous constatons qu'un équivalent de silicium dégage à peu près 2 fois autant de chaleur qu'un équivalent de carbone en s'unissant à la même quantité d'oxygène.

Lorsque le carbone passe seulement à l'état d'oxyde de

carbone, comme cela a lieu dans beaucoup de foyers métallurgiques, il dégage environ 3 fois moins de chaleur que le même poids de silicium passant à l'état de silice.

Ces résultats peuvent nous fournir des indications utiles pour l'explication de quelques phénomènes observés dans les opérations métallurgiques où l'on emploie des fontes très-silicieuses. Le silicium, regardé souvent comme une impureté de la fonte, a pris rang parmi les éléments indispensables des fontes destinées à l'affinage rapide (affinage Bessemer) pour acier fondu. Les métallurgistes donnent à ces fontes silicieuses le nom de *fontes chaudes*. L'allure plus chaude du convertisseur, alimentée par ces fontes, paraissait liée à l'introduction d'une plus forte proportion de l'une des matières combustibles de la fonte. Le silicium, en brûlant dans le convertisseur, développant, d'après nos expériences, 3 fois plus de chaleur que le même poids de charbon se transformant en oxyde de carbone, il est naturel que l'augmentation du pouvoir calorifique se traduise par un accroissement de température; d'autant plus que la combustion du silicium donne de la silice, corps fixe qui reste dans l'appareil, tandis que celle du charbon donne un produit gazeux qui, en se dégageant, entraine hors du fourneau une portion de la chaleur développée.

LES SEICHES [1],

VAGUES D'OSCILLATION FIXE DES LACS;

PAR M. LE Dr F.-A. FOREL,
Professeur à l'Académie de Lausanne.

De tous temps les habitants de Genève ont connu le

[1] *Littérature* : J.-P.-E. VAUCHER, *Mémoire sur les seiches du lac de*

phénomène suivant auquel ils ont donné le nom de *seiche* : dans certaines circonstances le niveau du lac s'élève lentement, pendant vingt ou trente minutes, d'une hauteur variable, de quelques centimètres ou de quelques décimètres, puis il s'abaisse, lentement aussi, d'une quantité à peu près égale, puis il s'élève de nouveau, pour s'abaisser encore, et ainsi de suite. On dirait des vagues gigantesques, prodigieusement faibles et prodigieusement lentes ; on dirait des marées en miniature à périodes singulièrement rapides.

Observées par Jallabert, Bertrand, H.-B. de Saussure, les seiches ont fait au commencement de notre siècle le sujet d'une étude très-intéressante et très-instructive de Vaucher, de Genève ; cet auteur a constaté les relations qui existent entre la grandeur des seiches et les mouvements du baromètre, et je formulerai en ces termes ce que l'on peut appeler la loi de Vaucher :

L'amplitude des seiches est très-faible lorsque l'atmosphère est en repos ; les seiches sont d'autant plus fortes que la pression atmosphérique est plus variable ; les seiches sont le plus fortes quand le baromètre est en baisse.

Vaucher a reconnu l'existence des seiches dans les lacs de Genève, de Neuchâtel, de Zurich, de Constance, d'Annecy et de Lugano ; moi-même je les ai constatées dans tous les lacs où je les ai recherchées. C'est donc un phénomène général et non spécial au lac Léman, ou à la rade de Genève ; phénomène général, il mérite d'être étudié, et ses lois doivent être établies.

Genève, composé de 1803 *à* 1804 (*Mémoires de la Société de Physique de Genève*, t. VI, p. 35).

F.-A. Forel, *Première étude sur les seiches du lac Léman*. Lausanne, 1873. — *Deuxième étude*. Lausanne, 1875, librairie Rouge et Dubois. — *Bulletin de la Société vaudoise, Sciences naturelles*, t. XII, p. 213 ; t. XIII, p. 510. — *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, janvier 1874 et août 1875.

Avant tout essayons de décrire le phénomène (1).

Nous pouvons considérer les seiches à deux points de vue, celui de l'amplitude et celui de la durée.

A. Au point de vue de l'amplitude, c'est-à-dire de la hauteur de dénivellation de l'eau, l'amplitude des seiches est fort variable et cela dans les conditions suivantes :

1° Dans la même station et le même jour, les seiches qui se suivent sont assez semblables ; la hauteur de la dénivellation varie légèrement d'une seiche à l'autre, mais on peut dire que d'une manière générale ces vagues sont assez égales. Lorsque les seiches sont faibles, on ne voit pas apparaître une seule seiche isolée énorme ; lorsque les seiches sont fortes, toutes les seiches qui se succèdent ont une amplitude relativement considérable.

2° Dans la même station, mais à des jours différents, il y a des différences qui peuvent être énormes dans l'amplitude des seiches. Je citerai les extrêmes connus.

A Genève, les seiches sont le plus souvent assez faibles pour n'être pas visibles sans instruments particuliers ; disons que leur amplitude minima n'atteint pas le millimètre. Dans cette même station l'histoire a noté, d'autre part, les seiches extraordinaires suivantes :

H.-B. de Saussure a mesuré le 3 août 1763 des seiches de $1^{m},48$.

Fatio de Duillier cite les seiches du 16 septembre 1600 comme ayant atteint $1^{m},62$.

Enfin, les 2 et 3 octobre 1841, les seiches observées par Vénié ont dépassé une amplitude de $2^{m},15$.

---

(1) Précisons le sens des mots :

J'appelle *seiche* le mouvement complet d'élévation et d'abaissement de l'eau, la vague pendant laquelle le niveau de l'eau s'élève d'abord, puis s'abaisse ensuite au-dessus et au-dessous du niveau moyen.

J'appelle *seiche haute* la moitié de la seiche pendant laquelle l'eau est au-dessus du niveau moyen, *seiche basse* la moitié pendant laquelle elle est au-dessous.

L'amplitude des seiches varierait donc à Genève (¹) d'un jour à l'autre de 0,0 à $2^m,15$.

3° Dans deux stations différentes du même lac l'amplitude des seiches est fort différente. C'est ainsi que, si nous évaluons à quelques décimètres l'amplitude des belles seiches que l'on peut observer à Genève, c'est par centimètres seulement qu'il faut apprécier les mêmes seiches à Morges. Je crois pouvoir dire que l'amplitude dans les diverses stations est soumise aux règles suivantes :

L'amplitude des seiches est plus forte aux extrémités des lacs qu'au milieu de leur longueur ; elle est plus forte dans les stations situées au fond de longs golfes dont les côtes se rapprochent insensiblement, que dans celles qui sont situées sur une côte droite ou sur un cap ; elle est plus forte dans les lacs ou parties du lac où l'eau est peu profonde.

4° Dans des lacs différents, d'après mon expérience, je crois pouvoir établir que les seiches sont d'autant plus fortes que le lac est plus grand.

B. Au point de vue de la durée. Nous appelons *durée* de la seiche le temps, mesuré en secondes, nécessaire pour ramener l'eau au niveau moyen après qu'elle se sera élevée au-dessus et abaissée au-dessous de ce niveau. Cette durée varie de la manière suivante :

1° Dans la même station et le même jour, la durée des seiches qui se succèdent est loin d'être égale. C'est ce dont je donnerai une idée en citant deux observations de seiches. La première montrera le rhythme des seiches à Morges et donnera un exemple de ces irrégularités ; la seconde est l'observation où j'ai eu les seiches les plus régulières que

---

(¹) Genève est la station où les seiches atteignent la plus haute amplitude connue; cela tient probablement à la configuration du lac et des côtes.

j'aie jusqu'à présent rencontrées ; elle donnera une idée de la régularité de ce mouvement.

Obs. XXI. Morges (lac Léman), 5 *octobre* 1873 :

Seiche haute.	Seiche basse.
sec	sec
105	175
415	305
385	395
230	835
230	490
295	290

Obs. LXXXI. Weesen (lac de Wallenstadt), 18 *septembre* 1874 :

Seiche haute.	Seiche basse.
sec	sec
405	365
535	455
355	425
415	540
400	460

2° Dans la même station d'un jour à l'autre, la durée moyenne des seiches ne varie pas ; elle oscille autour d'un chiffre moyen qui peut être déterminé par un nombre suffisant d'observations.

C'est ainsi qu'à Morges j'ai établi, d'après 132 observations différentes, la durée moyenne de la demi-seiche (seiche haute ou seiche basse) à 315 ± 9 secondes ; l'erreur à craindre est, comme on le voit, relativement peu considérable, et nous pouvons dire qu'il y a un rhythme véritable et toujours constant pour les seiches de cette station.

3° Dans le même lac et d'une station à l'autre, il peut y avoir des différences considérables dans la durée des seiches.

C'est ainsi que sur le lac Léman la durée des seiches est à Morges de 630 secondes et à Veytaux de 1783, sur le lac de Neuchâtel, à Yverdon, elle est de 2840 secondes et à Saint-Aubin de 264.

4° Dans des lacs différents la durée des seiches est très-différente, ainsi que nous le verrons plus loin.

Cette rapide description faite, cherchons à comprendre la nature intime du phénomène.

Vaucher, après avoir reconnu les relations des mouvements du baromètre avec l'intensité des seiches, a indiqué la véritable cause de ces oscillations. Il admettait que l'atmosphère pesant d'une manière inégale, par suite de ses variations de pression, sur les différentes régions du lac, l'eau était refoulée en certains points et soulevée en d'autres. « Supposez, dit-il, des nuages répandus inégalement dans l'air, et dont quelques-uns interceptent au lac les rayons solaires, il résultera des refroidissements irréguliers dans ces colonnes, et par conséquent des densités inégales; elles pèseront donc inégalement sur la surface du lac; le liquide inégalement pressé et forcé de se mettre en équilibre s'abaissera d'un côté et s'élèvera de l'autre; on aura donc des alternatives de hausse et de baisse, qui feront qu'à proprement parler les eaux du lac, indépendamment de toute agitation de l'air, ne seront jamais absolument de niveau. »

Les études que j'ai faites depuis quelques années sur le rhythme des seiches me permettent de compléter cette théorie de Vaucher en la corrigeant un peu.

Vaucher admettait qu'une variation de la pression atmosphérique sur un point limité du lac amène une dénivellation de l'eau qui s'élève ou s'abaisse en ce point, tandis qu'elle s'abaisse ou s'élève en sens inverse dans les autres régions du lac où la pression n'a pas varié. Je n'hésite pas à me ranger à cette opinion.

Mais l'auteur genevois semble avoir admis en outre que chaque dénivellation de l'eau, chaque mouvement de chaque seiche correspond à une variation déterminée de la pression barométrique; que chaque fois que l'eau s'élève à Genève, c'est à la suite d'une diminution de la pression à Genève ou d'une augmentation de la pression sur une autre région du lac; si l'eau vient ensuite à s'abaisser, c'est qu'il

y a eu variation de la pression en sens inverse. Si je ne me trompe pas en attribuant à Vaucher cette opinion, il ne tenait pas compte d'un fait qu'il avait pourtant reconnu, à savoir du rhythme des seiches, du fait que dans la même station la durée des seiches est toujours la même. Si chaque mouvement de dénivellation de l'eau avait pour cause une variation dans un sens ou dans l'autre de la pression atmosphérique, il n'y aurait aucune raison de la régularité du rhythme des seiches. Cette régularité serait absolument inexplicable.

Je me sépare donc de Vaucher sur ce point, et je crois devoir compléter sa théorie de la manière suivante :

Je suppose que l'eau des lacs peut être soumise aux mouvements d'oscillation fixe que je désignerai sous le nom de *vague de balancement*. De même que dans une cuvette pleine d'eau je puis déterminer un mouvement de balancement de l'eau d'un côté à l'autre du vase, soit en agitant l'eau elle-même, soit en imprimant une secousse aux parois du bassin, de même je crois pouvoir démontrer que l'eau des lacs peut subir ces mouvements d'oscillation fixe ou vagues de balancement chaque fois que l'équilibre a été détruit. Toute rupture de l'état d'équilibre du niveau de l'eau est suivie par une succession de vagues de balancement que nous appelons des *seiches*.

Si j'étudie dans un petit bassin à expériences les lois de l'oscillation de balancement, je puis les résumer dans les trois formules suivantes :

I. Dans les mêmes conditions de longueur et de profondeur de l'eau, la durée de la vague d'oscillation fixe est toujours la même, quelle que soit l'amplitude du mouvement.

II. Dans les mêmes conditions de profondeur, la durée augmente à mesure que la longueur du bassin augmente.

III. Dans les mêmes conditions de longueur du bassin, la durée augmente à mesure que la profondeur de l'eau diminue.

Les seiches sont les vagues de balancement des lacs. Je le prouve de deux manières.

A. *Directement*. L'essence de la vague de balancement est que l'eau s'élève à l'une des extrémités du bassin, tandis qu'elle s'abaisse à l'autre, et *vice versa;* autrement dit que, aux deux extrémités du bassin, les mouvements de dénivellation de l'eau sont simultanés et opposés dans leur direction. Nous avons constaté ce fait pour les seiches des lacs; en observant en même temps les mouvements de l'eau aux deux extrémités du lac de Neuchâtel, mon ami M. G. Rey à Yverdon et moi-même à Préfargier, nous avons, dans deux expériences différentes, et sur huit demi-seiches, reconnu la simultanéité et l'opposition dans les mouvements, que veut la théorie.

B. *Indirectement*. Les seiches des lacs suivent les lois de l'oscillation de balancement telles que je viens de les formuler.

Conformément à la première loi, le rhythme des seiches est toujours le même, quelle que soit l'amplitude de l'oscillation; c'est ce que montrent surtout les longues séries d'observations que j'ai faites à Morges.

D'après les deuxième et troisième lois, la durée des seiches doit augmenter avec la plus grande longueur des lacs, et diminuer avec leur plus grande profondeur. C'est ce qui a lieu en réalité, et ce que prouvent quelques observations, malheureusement en trop petit nombre, recueillies sur différents lacs suisses. Je les résume dans le tableau suivant :

	Longueur.	Profondeur.	Durée moyenne de la seiche.
	km	m	sec
Lac de Bret.	1,1	14	64
» de Joux	9,0	25	744 (?)
» de Morat	9,2	48	572
» de Brienz.	13,7	261	574
» de Wallenstadt. . . .	15,5	114	872

	Longueur.	Profondeur.	Durée moyenne de la seiche.
	km	m	sec
Lac de Thun........	17,5	217	882
» de Neuchâtel......	38,2	135	2840
» de Constance.....	64,8	276	3594

D'après ce tableau on voit que la durée des seiches est en général d'autant plus grande que le lac est plus long, et que les irrégularités de la série se rapportent à dés lacs dont la profondeur est relativement faible.

Je n'ai pas fait entrer dans ce tableau le lac Léman. Sa forme de croissant rend assez difficile l'interprétation de ses seiches, pour que, malgré le grand nombre d'observations que je possède, je me tienne à son sujet dans une réserve prudente.

Si dans un bassin rectangulaire je détermine des vagues de balancement, je puis en obtenir dans deux directions opposées, et avec des rhythmes correspondant aux dimensions de la section suivant laquelle l'eau oscille. Ces vagues longitudinales et transversales, je les retrouve dans les seiches des lacs.

Toutes les seiches dont j'ai jusqu'à présent parlé et dont je viens de donner le tableau sont, d'après la position des stations d'observation, des seiches longitudinales.

Quant aux seiches transversales, établies suivant le petit diamètre des lacs, je les ai constatées de la manière suivante :

A Morges, nos seiches de 630 secondes ne correspondent point du tout par leur durée avec les dimensions en longueur du lac Léman, le plus grand des lacs de Suisse. Au contraire, cette durée étant intermédiaire à celle des seiches longitudinales des lacs de Brienz et de Wallenstadt se rapporte parfaitement à la largeur du lac Léman, $13^{km},8$ intermédiaire aussi à la longueur de $13^{km},7$ et $15^{km},5$ de ces deux lacs. D'une autre part, j'ai observé ces mêmes seiches

de 630 secondes à Evian, sur la côte savoyarde opposée à celle de Morges. Enfin j'ai répété avec M. G. Rey l'expérience simultanée qui nous avait si bien réussi pour les seiches longitudinales du lac de Neuchâtel, et nous avons constaté, une fois au moins avec une grande évidence, la simultanéité et l'opposition dans les mouvements des seiches à Evian et à Morges.

J'ai reconnu aussi l'existence des seiches transversales du lac de Neuchâtel à Saint-Aubin (264 secondes) et de celles du lac de Constance à Romanshorn (640 secondes).

A l'aide d'un appareil excessivement sensible, que j'ai appelé *plémyramètre*, et qui me permet de reconnaître les plus faibles dénivellations de l'eau, même celles qui n'atteignent pas le millimètre, j'ai constaté l'existence constante ou à peu près constante des seiches. Pendant plus de 113 heures d'observation, se divisant en 81 expériences différentes, dans 25 stations appartenant à 10 lacs suisses, toutes les fois que j'ai mis en jeu mon appareil, partout et toujours j'ai constaté l'existence d'un mouvement rhythmique que je devais attribuer aux seiches. L'amplitude de ce mouvement est très-variable, mais son existence est la règle, son absence, si même elle a lieu, l'exception.

Je dois cependant ajouter que ces seiches ne sont pas toujours faciles à observer; souvent elles sont excessivement faibles (dans les petits lacs surtout), souvent l'observation en est troublée par les vagues du vent, et sur nos lacs suisses par les vagues des bateaux à vapeur.

Quelques mots encore sur les causes des seiches.

1° Les seiches ordinaires, je les attribue aux variations de la pression atmosphérique; une augmentation ou une diminution plus ou moins rapide de la pression sur une région limitée du lac donne la première impulsion au mouvement d'oscillation ou de balancement qui peut se continuer ensuite pendant des heures. Pour donner une idée du temps pendant lequel une impulsion de ce genre

peut prolonger son effet, je dirai que j'ai vu dans le port de Morges des vagues de balancement déterminées par le passage d'un bateau à vapeur devant l'entrée du port, et que j'ai pu constater et suivre la persistance de ce mouvement d'oscillation jusque deux heures après le passage du bateau.

2° Les très-fortes seiches, celles que j'ai citées au commencement de ce discours, les seiches historiques de Genève de $1^{m},50$ à 2 mètres d'amplitude, je crois devoir les attribuer à des secousses de tremblements de terre. Elles diffèrent tellement par leurs dimensions des seiches ordinaires, que je dois leur chercher une cause extraordinaire; or l'analogie est évidente entre ces très-fortes seiches et beaucoup de ras de marée accompagnant les tremblements de terre. Du reste il est évident que le tremblement de terre, si la secousse a lieu dans une direction convenable et avec un rhythme déterminé, doit produire sur l'eau des lacs les mêmes vagues de balancement que je vois s'établir dans ma cuvette lorsque je secoue convenablement le vase.

3° Dans des lacs très-petits, où l'on ne saurait attendre des seiches causées par la variation de pression barométrique, j'ai vu des mouvements de balancement de l'eau déterminés par l'action inégale des bouffées de vent frappant la surface de l'eau (lac de Bret, port de Morges).

En résumé :

Nous reconnaissons dans les lacs l'existence de mouvements rhythmiques d'élévation et d'abaissement du niveau de l'eau. Ces oscillations n'ont point de rapport avec les mouvements des astres : ce ne sont donc pas des marées; leur durée est en rapport avec les dimensions mêmes du lac où on les observe : ce sont donc des vagues d'oscillation fixe.

Les vagues de balancement s'établissent suivant les deux diamètres principaux des lacs à formes régulières; dans les lacs à contours et à relief plus accidentés, ces mouve-

ments se compliquent notablement et perdent leur régularité.

En attendant que la Mécanique nous ait donné la formule des seiches en fonction de la longueur et de la profondeur des lacs, c'est le rôle de l'observation de nous les faire connaître expérimentalement; la géographie physique a le devoir de nous renseigner sur le rhythme exact des seiches de chaque lac. C'est pour demander aux naturalistes suisses les observations nécessaires à l'étude de ce chapitre de l'histoire de la nature que je me suis permis d'introduire ce sujet devant notre Société ([1]).

Si vous suivez ma demande et si vous voulez bien étudier avec moi ces mouvements, vous trouverez dans cette recherche un grand charme. Quand je vois l'eau s'élever et s'abaisser sur la grève de mon jardin, je suis en présence non pas d'une simple vague qui agite l'eau dans le golfe de Morges, mais j'observe une des manifestations d'un phénomène bien autrement important. C'est toute l'eau du lac qui oscille dans un même mouvement général de balancement, c'est une impulsion gigantesque qui, dans le même instant, fait mouvoir toute la masse liquide du Léman, dans toute sa longueur, dans toute sa largeur, dans toute sa profondeur. Et, si je considère la grandeur des lacs où j'ai constaté ces oscillations, les lacs de Neuchâtel, de Constance, le lac Léman, si j'admets comme probable qu'on le constatera de même, quand on voudra l'étudier, dans des bassins d'eau encore bien plus étendus, je dois reconnaître dans le phénomène des seiches le mouvement oscillatoire le plus considérable et le plus grandiose peut-être que l'homme puisse étudier à la surface de notre globe.

([1]) Ce discours a été prononcé devant la Société helvétique des Sciences naturelles, réunie à Andermatt le 14 septembre 1875.

NOTE SUR UN LIMNIMÈTRE ENREGISTREUR ÉTABLI A MORGES (LAC LÉMAN) POUR ÉTUDIER LES SEICHES;

PAR M. LE Dr F.-A. FOREL.

J'ai établi, à Morges, un limnimètre enregistreur dans le but d'étudier les variations de niveau du lac et pour vérifier ma théorie des seiches. J'ai démontré par d'autres méthodes (voir *Etudes sur les seiches du lac Léman*, Lausanne, 1873 et 1875, Rouge et Dubois) que ces dénivellations du lac sont des mouvements rhythmiques, des vagues d'oscillation fixe, vagues de balancement, « oscillation stationnaire mononodale » de Guthrie, faisant osciller l'eau suivant les deux diamètres principaux des lacs, et formant ainsi des seiches longitudinales et des seiches transversales; j'ai voulu vérifier ces faits. Dans ce but, j'ai construit mon limnimètre de telle façon qu'il négligeât absolument les mouvements rapides des vagues du vent et qu'il enregistrât les plus petites dénivellations dont la durée dépasserait une demi-minute; le papier sur lequel se dessinent les courbes de niveau du lac se déroule à raison de 1 millimètre par minute. Les tracés me montrent :

1° Des ondulations très-bien accentuées [1], d'amplitude très-variable, mais de durée très-constante, de dix minutes environ, que je rapporte aux seiches transversales du lac. L'amplitude maxima pendant deux mois d'observation a été de 8 centimètres.

2° Des ondulations beaucoup plus faibles dont la durée est de soixante-dix minutes environ [2]; je les attribue aux

---

[1] Voir *Pl. I, fig.* 1, 2, 3, 4.
[2] Voir *Pl. I, fig.* 4, *Pl. II, fig.* 5.

seiches longitudinales du lac, dont l'amplitude est beaucoup plus forte aux deux extrémités du grand diamètre, à Genève ou à Chillon, mais qui, à Morges, sont presque nulles, vu la situation de cette station tout près du nœud du mouvement.

Ces deux ordres d'oscillations peuvent coexister en même temps et broder les unes sur les autres ([1]).

Outre ces seiches véritables, que je connaissais déjà, ces tracés m'ont permis de constater les faits nouveaux suivants :

3° Lorsque certains vents règnent sur le lac, et en particulier le vent du nord ([2]), le lac montre des oscillations assez irrégulières dont la durée varie de une ([3]) à quatre ([4]) minutes. Ces *vibrations* n'ont rien à faire avec les vagues du vent, qui sont alors très-faibles à Morges, le vent du nord soufflant à peu près directement de la terre sur le lac, et dont la durée est du reste toute différente, les plus fortes vagues du vent ayant au plus cinq secondes de durée.

Les bateaux à vapeur qui circulent sur notre lac font sentir leur action d'une manière tout à fait inattendue ([5]). En effet :

4° Pendant une et même deux heures après le passage d'un bateau, le lac reste agité par des vibrations analogues à celles que je viens de constater pendant les vents du nord; la durée de ces vibrations varie d'une minute et demie à deux minutes et demie ([6]).

5° Un bateau à vapeur, qui s'approche de mon observatoire, fait sentir son influence par des vibrations analogues d'une minute environ de durée, déjà vingt-cinq minutes

---

([1]) Voir *Pl. I, fig.* 4.
([2]) Voir *Pl. II, fig.* 6, 5.
([3]) Voir *fig.* 5.
([4]) Voir *fig.* 6.
([5]) Voir *fig.* 7.
([6]) Voir *fig.* 7 *eeee*.

avant qu'il arrive au port, soit à une distance de près de 9 kilomètres. Ces vibrations sont plus faibles que dans les cas précédents (¹).

6° Je n'ai pas pu constater de variations de niveau diurnes, que je doive attribuer à quelque chose d'analogue aux marées.

Lorsque j'aurai accumulé un assez grand nombre d'observations, je chercherai à établir les relations qui existent entre les seiches et les variations de la pression barométrique. Pour le moment, je me contente de dire :

7° Que d'une manière générale les seiches sont plus fortes lorsque le baromètre est bas.

8° Qu'un orage, qui éclate sur un point quelconque du bassin du Léman, se dessine immédiatement à l'enregistreur par l'apparition de très-fortes seiches.

NOTE EXPLICATIVE
SUR LES TRACÉS DU LIMNIMÈTRE ENREGISTREUR DE MORGES.

1° Le papier se déroule de droite à gauche, en sens inverse de l'écriture ordinaire.

2° Il se déroule à raison de 1 millimètre par minute, soit de 6 centimètres à l'heure.

3° L'appareil dessine le niveau moyen du lac sans amplification ni réduction. L'amplitude des seiches et vibrations est donc de grandeur naturelle.

4° L'appareil n'est absolument pas influencé par les vagues ordinaires du vent ou des bateaux qui sont trop rapides pour faire sensiblement varier le niveau du puits où est le flotteur.

5° Les lignes verticales indiquent les heures de la journée de vingt-quatre heures qui commence à minuit.

6° La ligne horizontale droite est tracée par un crayon immobile, et sert de témoin pour le développement régulier du papier.

(¹) Voir *Pl. II, fig.* 7 *cc'*.

ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LES TUNGSTATES DE SOUDE ET DE POTASSE;

PAR M. JULES LEFORT.

De tous les sels minéraux considérés comme neutres, d'après les rapports de leurs composants, il n'en est pas qui accusent, au tournesol, une réaction alcaline aussi prononcée que le tungstate neutre de soude qui a pour formule

$$TuO^3, NaO, 2HO.$$

C'est en cherchant à déterminer, à l'aide de certains acides, le degré d'alcalinité de ce sel que je suis arrivé à découvrir, d'abord le mode d'action des principaux acides organiques sur les tungstates de soude et de potasse, puis à jeter quelque lumière sur divers composés nouveaux qui viendront enrichir, du moins je l'espère, l'histoire chimique encore si obscure du tungstène.

Mes expériences ont porté, en premier lieu, sur le tungstate neutre de soude que l'on utilise aujourd'hui en très-grande quantité dans les arts pour rendre les tissus incombustibles : deux ou trois cristallisations successives suffisent pour le purifier. Ce sel est, sans contredit, le plus stable de tous les composés du tungstène et, en cette qualité, il m'a servi, en quelque sorte, de point de départ pour tous les tungstates acides qui sont décrits dans ce Mémoire.

Le tungstate neutre de potasse ne possède pas, à beaucoup près, au tournesol, le degré d'alcalinité du tungstate de soude; néanmoins, avec les acides minéraux ou organiques, il donne lieu aux mêmes réactions que ce dernier sel : seulement, les solutions des tungstates de potasse étant plus facilement altérables au contact de l'eau et de la

chaleur, ces sels sont d'un examen plus délicat, et, de plus, ne sont pas toujours aussi purs que les divers tungstates de soude.

On sait, depuis longtemps, que les tungstates, en présence des acides minéraux ou des acides organiques, ne se comportent pas de la même manière; ainsi, tandis que les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique et les tungstates alcalins donnent, dans le premier moment et si les solutions sont concentrées, des précipités considérés par les uns comme un hydrate d'acide tungstique particulier, les autres comme des tungstates acides : la réaction consiste toujours à produire de l'hydrate d'acide tungstique jaune. Au contraire, les acides organiques, tels que les acides acétique, oxalique, tartrique et citrique, pour ne citer que les plus énergiques, ne présentent aucune réaction apparente, si les liqueurs sont un peu étendues : ce n'est que par exception qu'il se forme des précipités blancs dont la composition n'a jamais été indiquée par les chimistes. Ce sont les produits dérivant de ces dernières réactions que je vais faire connaître dans ce travail.

J'ai dit, plus haut, que le tungstate neutre de soude offrait une réaction alcaline, au tournesol, toute spéciale : si l'on fait dissoudre une quantité déterminée de ce sel dans l'eau et si l'on y ajoute peu à peu une solution concentrée et titrée d'acides acétique, oxalique, tartrique et citrique, jusqu'à ce que la liqueur commence à rougir le papier bleu de tournesol, on découvre que chaque équivalent de tungstate exige les proportions d'acide suivantes :

Acétique, oxalique, tartrique ..... $\frac{1}{2}$ équivalent.
Citrique .... $\frac{1}{3}$ » environ.

La première idée que l'on se fait de cette réaction, du moins en ce qui concerne les trois premiers acides organiques, est que la soude de tungstate se divise en deux parts égales, et que l'une s'unit à l'acide organique, tandis

que l'autre forme, avec l'acide tungstique, du bitungstate de soude, en vertu de l'équation, et en prenant des nombres entiers,

$$2(TuO^3, NaO), Aq + \bar{A} = 2(TuO^3)NaO, + \bar{A}\,NaO, Aq.$$

Mes expériences confirment absolument cette théorie, et je montrerai par la suite que, *si les acides organiques, même en grand excès, à chaud comme à froid, avec des liqueurs étendues ou concentrées, ne précipitent généralement pas l'acide des tungstates, c'est que leur action se borne à former des tungstates acides :* ce n'est qu'avec certains tungstates acides dont je parlerai plus loin, et dans des conditions spéciales, que les acides oxalique, tartrique et citrique précipitent de l'hydrate d'acide tungstique jaune. Quant à l'acide acétique, il ne déplace jamais toute la base de ces sels de manière à en isoler de l'acide tungstique. Ces recherches me conduisent incidemment à dire que si les acides phosphorique, arsénieux et arsénique ne se comportent pas avec les tungstates comme leurs congénères, les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique, c'est que, à la manière des acides organiques, ils ne séparent jamais la totalité de l'alcali uni à l'acide tungstique, ou bien il se produit des tungstates acides ou bien des sels doubles.

Maintenant, je vais étudier successivement l'action de chacun des acides organiques, dont je viens de citer les noms, sur les tungstates neutres ou acides de soude et de potasse.

ACIDE ACÉTIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE.

L'emploi méthodique de l'acide acétique sur le tungstate de soude, que je prends comme point de départ, permet, grâce à une séparation fractionnée de la soude, d'obtenir trois tungstates acides distincts et bien définis.

Bitungstate de soude. — Lorsqu'on sature jusqu'à réaction acide au papier de tournesol une solution aqueuse et saturée de tungstate neutre de soude par l'acide acétique cristallisable, le mélange s'échauffe et, après un ou deux jours, suivant la température ambiante, on obtient une grande quantité de cristaux prismatiques, allongés, à base de parallélogramme.

Ce sel est le bitungstate de soude qui a pris naissance d'après l'équation

$$2(TuO^3, NaO, 4HO) + C^4H^3O^3, 4HO$$
$$= 2(TuO^3)NaO, 6HO + C^4H^3O^3, NaO, 2HO.$$

Comme les cristaux retiennent un peu d'acétate de soude, on les redissout dans l'eau une deuxième et même une troisième fois, pour les purifier; ils sont alors inaltérables à l'air et ils se fondent dans leur eau de cristallisation, lorsqu'on les chauffe.

100 parties d'eau à 15° + 0 en dissolvent 13 parties, et ils ont pour formule

$$2(TuO), NaO, 6HO$$

déduite des analyses suivantes :

	Expérience (1).		
	I.	II.	Théorie.
2TuO............	73,05	73,48	73,19
NaO............	9,90	9,65	9,80
6HO............	17,24	16,93	17,01
	100,19	100,06	100,00

(1) Pour l'analyse de tous les composés décrits dans ce travail, j'ai recouru à l'acide chlorhydrique et quelquefois à un mélange d'acides sulfurique et nitrique; seulement, comme tous les sels sont plus ou moins solubles dans l'eau, on est obligé de se servir d'alcool pour les purifier; mais le tungstate retient toujours un peu de ce véhicule qui, avec l'acide chlorhydrique, produit de l'oxyde de tungstène. Afin de remédier à cet

Jusqu'ici j'ai considéré la réaction de l'acide acétique sur le tungstate neutre de soude sans prédominance d'acide : il était encore intéressant de rechercher si, en renversant le mode opératoire, c'est-à-dire en ajoutant la solution du tungstate neutre de soude dans l'acide acétique, à *froid* ou à *chaud*, je n'obtiendrais pas de composés différents du précédent; et en effet, à froid, il se produit un tungstate de soude acide qui n'est pas le même que celui qui se précipite à chaud dans la même condition.

Tungstate acide de soude intermédiaire. — Je désigne ce sel sous ce nom, parce que, si l'on décompose sa formule, difficile à concilier avec la nomenclature chimique actuelle, on voit qu'elle peut être représentée par des équivalents égaux de bitungstates de soude décrits ci-dessus et de tritungstate de soude, sel dont je parlerai tout à l'heure.

Lorsqu'on verse une solution saturée de tungstate neutre de soude dans un excès d'acide acétique cristallisable, et à *froid*, il se précipite un sel blanc, amorphe, un peu soluble dans l'eau et que, pour cette raison, on lave avec de l'alcool faible, dans lequel il ne se dissout presque pas.

Ce précipité, redissous dans l'eau chaude et la solution abandonnée à elle-même, fournit de très-beaux cristaux en prismes obliques, transparents, inaltérables à l'air. A $+15^{\circ}$, 100 parties d'eau en dissolvent 16 parties.

Ce sel a pour composition

$$5TuO^3, 2NaO, 11HO,$$

déduite de l'analyse suivante :

---

inconvénient, il faut ajouter à la fin de la calcination de l'acide tungstique un peu d'acide nitrique. Pour empêcher l'acide tungstique de traverser les pores du filtre pendant les derniers lavages à l'eau, j'ai employé le chlorhydrate d'ammoniaque déjà indiqué dans le même but; enfin les sels à analyser ont été le plus souvent exposés à la température du bain-marie, qui ne laissait évaporer que l'eau d'interposition.

	Expérience. I.	Expérience. II.	Théorie.
$5TuO^3$	77,96	78,45	78,27
$2NaO$	8,61	8,50	8,35
$11HO$	14,01	13,59	13,38
	100,58	100,54	100,00

Disons tout de suite que M. Marignac ([1]) a déjà obtenu un sel de soude et un sel d'ammoniaque qui ont précisément la constitution du composé que je signale ici, et cela par des moyens très-différents du mien.

Ce tungstate acide peut s'exprimer par des équivalents égaux de bitungstate et de tritungstate : pour m'assurer de ce fait, je l'ai précipité par de l'acétate de baryte et j'en ai retiré un sel qui, anhydre, avait la formule

$$5TuO^3, 2BaO.$$

L'existence de ce tungstate acide de soude, comme combinaison définie, est d'autant plus certaine que je décrirai plus loin le tungstate acide de potasse, qui se prépare par un procédé semblable et dont la formule lui correspond.

L'acide acétique à chaud et le tungstate neutre de soude donnent toujours le tungstate acide de soude intermédiaire que je viens de signaler : pour que cet acide organique produise un tungstate encore plus acide, il faut qu'il soit mis en présence du bitungstate de soude, et alors il donne lieu au tritungstate suivant.

Tritungstate de soude. — Une solution concentrée de bitungstate de soude, versée goutte à goutte dans de l'acide acétique cristallisable bouillant, occasionne un abondant

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 30 et 50; 1863.

dépôt blanc qui ne tarde pas à acquérir la consistance poisseuse. Ce sel est le tritungstate de soude qu'on purifie en le lavant avec de l'alcool faible; il se dissout dans son poids d'eau environ et la solution exposée au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique cristallise en prismes allongés très-nets, mais très-ténus.

Il a pour formule

$$3(TuO^3), NaO, 4HO,$$

calculée d'après les analyses suivantes :

	Expérience I.	Expérience II.	Théorie.
$3TuO^3$	83,21	83,54	83,86
NaO	7,87	7,62	7,47
4HO............	8,19	8,36	8,67
	99,27	99,52	100,00

Cet hydrate doit être cependant marqué d'un point d'interrogation; car, le sel étant très-soluble dans l'eau, on est obligé de le laver avec de l'alcool faible qui l'imprègne même après l'avoir séché au bain-marie : aussi le produit de sa calcination est-il toujours coloré en brun par suite de la destruction du véhicule alcoolique; chauffé au rouge, il fond en un verre que l'eau dissout difficilement.

Le tritungstate de soude n'ayant pas encore été signalé, du moins que je sache, et, d'autre part, une différence dans les résultats analytiques de 1 à 2 pour 100 constituant des composés particuliers, j'ai précipité ce sel par l'acétate de baryte, et le dépôt, complétement déshydraté, m'a donné à l'analyse :

	Expérience I.	Expérience II.	Théorie.
$3TuO^3$	81,68	82,25	81,95
BaO..........	18,29	17,85	18,05
	99,97	100,10	100,00

J'ai encore précipité le tritungstate de soude par l'acétate de chaux et le dépôt que j'en ai obtenu, lavé et déshydraté, m'a donné :

	I.	II.	Calcul.
$3TuO^3$..........	92,15	91,95	92,55
CaO............	7,68	8,05	7,45
	99,83	100,00	100,00

J'indiquerai plus loin qu'il existe aussi un tritungstate de potasse que je prépare par le même procédé que celui de soude, et comme M. Margueritte (1) a déjà décrit un tritungstate d'ammoniaque qui a pour composition

$$3(TuO^3), AzH^3, HO, 5HO,$$

j'en tire la conséquence que les tritungstates, comme combinaisons définies, doivent occuper une place particulière dans l'histoire du tungstène.

On pourrait supposer, *a priori*, qu'en maintenant longtemps à l'action de la chaleur l'acide acétique et le tritungstate de soude, on arrive à soustraire, sinon la totalité, du moins une grande quantité de soude à l'acide tungstique, et à arriver ainsi à la série des métatungstates; mais il n'en est rien : du moins les essais que j'ai faits m'ont indiqué que le tritungstate de soude résistait en partie à l'action de l'acide acétique, malgré un séjour prolongé du mélange sur le bain de sable. Au contraire, si l'on répète cette expérience avec le tritungstate de potasse, on produit aisément du quadri ou métatungstate de potasse, ainsi que je le dirai plus loin.

ACIDE ACÉTIQUE ET TUNGSTATES DE POTASSE.

L'action de l'acide acétique sur les tungstates de potasse

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 479; 1846.

se calque, en grande partie, sur celle du même acide organique en présence des tungstates de soude.

Bitungstate de potasse. — Dans son intéressant Mémoire sur le tungstène, M. Riche [1] a signalé l'existence de deux variétés de bitungstates de potasse dont la solubilité dans l'eau est assez différente : quoique ce résultat ait été contesté, mes recherches confirment celles de ce chimiste.

Et d'abord voici comment j'ai préparé le tungstate neutre de potasse qui devait servir à mes expériences :

Dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, j'ai versé peu à peu, et en agitant sans cesse, une solution concentrée de tungstate neutre de soude. J'ai obtenu ainsi un dépôt, jaune vif, lourd et facile à laver, d'hydrate d'acide tungstique. Celui-ci a été ensuite séché à la température du bain-marie, afin de lui enlever la plus grande partie de son eau d'interposition et j'ai dosé la quantité réelle d'acide tungstique qu'il renfermait.

J'ai fait alors dissoudre 1 équivalent de potasse caustique dans 8 à 10 fois son poids d'eau distillée que j'ai fait bouillir et j'y ai ajouté peu à peu 1 équivalent d'acide tungstique, mais en tenant compte de la proportion d'eau qu'il contenait. La dissolution de l'acide tungstique était à peu près complète, et je possédais alors une solution de tungstate neutre de potasse pur, que j'utilisais pour toutes mes recherches.

L'acide acétique cristallisable que l'on verse, peu à peu et à froid, dans une solution concentrée de tungstate neutre de potasse, jusqu'à cessation de réaction, y occasionne un précipité blanc, amorphe, comme caséeux, qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée froide. A cet égard, j'ai remarqué que, si ce précipité amorphe était lavé

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 50; 1857.

avec de l'eau chaude, au lieu de l'eau froide, il apparaissait au microscope sous la forme de cristaux confus indiquant une disposition à la cristallisation régulière.

Ce sel est le bitungstate de potasse dit *amorphe* pour le différencier du suivant, et qui a pour formule

$$2(TuO^3), KO, 2HO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$	77,89	77,93	78,08
KO...........	15,54	15,70	15,86
2HO...........	6,55	6,18	6,06
	99,98	99,81	100,00

100 parties d'eau à + 15° en dissolvent 8 parties environ; je dis environ, parce que, si l'on prolonge pendant un certain temps l'action de la chaleur, sa solubilité diminue par le fait de son hydratation. En effet, ce bitungstate bihydraté, dissous dans l'eau bouillante, abandonne, après le refroidissement de la liqueur, des paillettes fines, nacrées, qui ont gagné un équivalent d'eau, de sorte que sa composition devient

$$2(TuO^3), KO\ 3HO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$2TuO^3$	75,83	75,66	75,78
KO...........	15,29	15,34	15,40
3HO..........	8,98	9,01	8,82
	200,05	100,01	100,00

Mais ce sel, en cristallisant et en s'hydratant, devient moins soluble dans l'eau que le sel amorphe, car 100 parties d'eau à + 15° en retiennent seulement 2 à 3 pour 100.

Le bitungstate de potasse cristallisé est évidemment le

même sel que celui déjà décrit par M. Riche ([1]) sous le nom de *bitungstate* insoluble, et qu'on obtient toutes les fois qu'on décompose le tungstate neutre de potasse par de l'acide carbonique en excès. Dans cette réaction, comme dans celle que je signale avec l'acide acétique et le tungstate neutre de soude, la potasse se divise en deux parties égales, de manière à former, d'une part du bitungstate de potasse, et, d'autre part, du bicarbonate de cette base.

Ce bitungstate de potasse me semble être également le même sel que M. de Marignac a obtenu après M. Riche ([2]), et en suivant le procédé conseillé par ce chimiste. Seulement, il lui a donné le nom de *paratungstate* de potasse avec cette composition

$$12\,TuO^3, 5KO, 11HO.$$

Le mode de production du bitungstate de potasse par les acides acétique et carbonique; d'autre part, la grande concordance des résultats analytiques de M. Riche avec les miens, me portent à supposer que, si les nombres obtenus par M. Marignac s'éloignent de 1 à 3 pour 100 des nôtres, cela peut provenir de ce que le savant chimiste genevois s'est servi d'une solution de tungstate de potasse brut, tel que le produisent directement le wolfram et le carbonate de potasse, tandis que, M. Riche et moi, nous avons opéré avec du tungstate de potasse plus pur. Il faut encore ajouter que les tungstates de potasse, en général, ne possèdent pas une très-grande stabilité lorsqu'on les traite par l'eau portée à une certaine température; enfin il ne faut pas oublier qu'une différence dans l'analyse de 1 à 2 pour 100, en plus ou en moins, change notablement les formules de certains de ces sels.

Tungstate acide de potasse intermédiaire. — En re-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 51; 1857.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 36; 1857.

[redacted]

tournant le mode opératoire précédent, c'est-à-dire en versant la solution de tungstate neutre de potasse dans l'acide acétique en excès et *à froid*, on obtient aussitôt un dépôt blanc, amorphe, notablement soluble dans l'eau.

Ce sel, lavé avec de l'alcool faible, afin de le débarrasser de l'acétate de potasse et de l'acide acétique qu'il contient, est un tungstate acide de potasse correspondant exactement au tungstate acide de soude intermédiaire que j'ai déjà signalé.

Il a pour composition

$$5(TuO^3), 2KO, 4HO.$$

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$5TuO^3$	82,01	81,77	81,68
$2KO$	13,59	13,44	13,25
$4HO$	»	»	5,07
			100,00

Ce tungstate acide de potasse est soluble dans 20 parties d'eau environ; mais par l'action de la chaleur sa solution se dédouble en bitungstate et en tritungstate de potasse; aussi ne peut-on le faire cristalliser par la concentration de sa solution. Pour cela, il faut le faire dissoudre à froid dans de l'eau distillée et abandonner la liqueur dans un appareil dessiccateur; il se forme alors des tables prismatiques assez épaisses.

Chauffé au rouge, il se convertit en une poudre jaune qui indique la mise en liberté d'une grande quantité d'acide tungstique.

Tritungstate de potasse. — Mais, au lieu d'opérer à froid, si l'on ajoute la solution de tungstate neutre de potasse dans l'acide acétique bouillant, les liqueurs étant concentrées, le dépôt blanc, lourd, qui prend naissance est le tritungstate de potasse. Seulement il importe, dès que le

précipité s'est formé, de le jeter sur un filtre et de le laver avec de l'alcool, afin d'empêcher la production du quadritungstate de potasse.

Le tritungstate de potasse se dissout dans 5 à 6 fois son poids d'eau à +15°, et, lorsque le véhicule en est saturé à chaud, il l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme d'une masse poisseuse incristallisable et qui conserve cette consistance pendant longtemps. Cependant il peut affecter une forme déterminée, car une solution aqueuse, concentrée au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, m'a donné des cristaux aiguillés très-fins et quelques petits prismes obliques à pointements arrondis.

J'ai analysé le tritungstate de potasse à l'état de dépôt amorphe, et, après l'avoir lavé suffisamment par l'alcool, il a été séché au bain-marie. Sa formule est

$$3(TuO^3), 2KO, HO,$$

déduite de l'analyse suivante :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
$3TuO^3$.......	84,51	84,46	84,23
KO.........	11,18	11,55	11,42
2HO.........	»	»	4,35
			100,00

Les sels anhydres de baryte et de chaux, préparés avec ce sel et les acétates de baryte et de chaux, m'ont fourni à l'analyse des nombres absolument semblables à ceux que j'ai déjà indiqués en parlant du tritungstate de soude.

Une ébullition prolongée du tritungstate de potasse dissous dans l'eau le transforme peu à peu en bitungstate, qui se dépose en paillettes nacrées et en tungstate neutre qui reste en solution. Cependant, si l'on concentre au bain-marie une solution de tritungstate de potasse, on remarque

que, tout en demeurant transparente quand elle est chaude, elle s'épaissit et elle filtre difficilement, mais par le refroidissement elle se prend en masse tout à fait semblable à du lait caillé. Ce n'est sans doute là qu'un état isomérique du sel ; car, si l'on traite ce dépôt par de l'eau tiède, on le redissout avec tous ses caractères primitifs.

Le bitungstate de potasse traité par l'acide acétique bouillant ne s'y dissout que partiellement et est par conséquent peu apte à se convertir en tritungstate de potasse, pour que l'acide acétique réagisse ; il faut, en effet, qu'il rencontre le bitungstate entièrement dissous.

Quadri ou métatungstate de potasse. — J'ai dit, en parlant des tungstates acides de soude, que, malgré une ébullition prolongée, je n'avais pu parvenir à transformer l'un de ces sels en quadritungstate, que l'on désigne plus particulièrement sous le nom de *métatungstates ;* mais avec les tungstates acides de potasse, la réaction de l'acide acétique se poursuit encore, car rien n'est plus facile que de transformer le tritungstate de potasse en métatungstate de cette base.

Pour cela, lorsqu'on a précipité le tritungstate de potasse par l'acide acétique cristallisable, et au sein de liqueurs bouillantes, on ajoute un peu d'eau distillée, afin de dissoudre le sel, et l'on maintient le mélange à la température d'un bain de sable très-chaud, pendant plusieurs heures.

En traitant ensuite la solution acétique par de l'alcool concentré, il se dépose un précipité qui, lavé par l'alcool, offre tous les caractères dans la composition du métatungstate de potasse, entre autres celui de ne plus précipiter par l'acétate de baryte et par les acides minéraux.

C'est donc là le dernier terme de l'action de l'acide acétique sur les tungstates de potasse, et il est assez digne de remarque qu'il ne s'observe pas aussi facilement avec les tungstates de soude.

L'examen comparatif des tungstates neutres et des tung-

states acides, que je viens de décrire, m'a permis de constater que ces sels avaient pour caractères généraux et spéciaux de précipiter d'autant moins les sels de baryte, de chaux, de magnésie et de zinc qu'ils sont plus acides; ainsi les bitungstates de baryte, de chaux, de magnésie et de zinc sont plus solubles dans l'eau que les tungstates neutres correspondant à ces oxydes, et les tritungstates sont encore plus solubles que les bitungstates. Ai-je besoin d'ajouter que les quadri ou métatungstates sont remarquables par la grande solubilité de leurs combinaisons.

ACIDE OXALIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE ET DE POTASSE.

Ainsi que je l'ai dit en commençant, $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide oxalique sature, au tournesol, 1 équivalent de tungstate neutre de soude, et il se forme, comme avec l'acide acétique, des équivalents égaux de bitungstate et d'oxalate de soude.

L'eau ayant à peu près le même pouvoir dissolvant sur ces deux sels, il en résulte qu'ils cristallisent ensemble, et le microscope décèle ainsi le mélange des cristaux. Voilà pour le tungstate neutre de soude.

Une solution saturée d'acide oxalique versée dans une autre solution de tungstate neutre de potasse, jusqu'à cessation de précipité, détermine un dépôt blanc, lourd, qui consiste en bitungstate de potasse, tel que je l'ai décrit en parlant de l'acide acétique.

J'ai signalé que, dans des cas spéciaux, quelques acides organiques pouvaient précipiter, avec certains tungstates acides, de l'hydrate d'acide tungstique jaune, en un mot, que ces acides organiques se comportaient comme les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique : l'acide oxalique est de ce nombre, ainsi que les acides tartrique et citrique dont je vais également parler ici, afin de n'avoir pas à y revenir plus bas.

On peut faire concentrer jusqu'à siccité des solutions de tungstates neutres de soude et de potasse avec les acides oxalique, tartrique et citrique, même en grand excès, sans mettre d'acide tungstique jaune en liberté; mais, si l'on opère avec ces mêmes tungstates acides, la réaction est toute différente. Ainsi, lorsqu'on projette des cristaux d'acide oxalique dans des solutions très-concentrées et bouillantes de bi ou de tritungstate de soude et de potasse, ou bien encore si l'on fait évaporer à sec des solutions d'acide oxalique et de ces mêmes tungstates, on voit le mélange se colorer en jaune par suite de la séparation d'une quantité d'acide tungstique. Avec les acides tartrique et citrique la réaction, tout en étant du même ordre, est moins prononcée, par la raison qu'il se forme des sels doubles sur lesquels l'excès d'acide organique a moins d'action. Le phénomène que je signale ici est d'autant plus étrange que les tungstates neutres ont dû nécessairement se convertir en tungstates acides sur lesquels l'excès d'acide a dû réagir ultérieurement, et cependant l'expérience ne répond pas à la théorie.

ACIDE TARTRIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE ET DE POTASSE.

Un équivalent de tungstate neutre de soude exige encore $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide tartrique pour être ramené à l'état neutre au papier de tournesol; mais, dans aucun cas, et malgré un excès de l'un des deux corps, il ne se forme pas de composé insoluble, cristallin et défini : c'est que le bitungstate et le tartrate acide de soude qui se sont produits se combinent ensemble pour former un sel double incristallisable, le *tartro-tungstate de soude*. La solution de ce sel peut être amenée jusqu'à consistance sirupeuse sans donner de cristal; aussi n'ai-je pu assez purifier cette combinaison pour en faire l'analyse complète. Cependant, d'après sa synthèse et d'après les rapports de l'acide tungstique et de la soude, je présume qu'elle a pour composi-

tion : $C^8H^4O^{10}, NaO + 2(TuO^3), NaO, Aq$. Dans ce sel double, l'acide tartrique perdrait son caractère de bibasicité.

Avec le tungstate neutre de potasse (1 équivalent d'acide tartrique et 2 équivalents de tungstate) le résultat est absolument le même; cependant, en abandonnant pendant longtemps à elle-même une solution sirupeuse de ce tartrotungstate de potasse, j'y ai distingué quelques cristaux aiguillés, très-fins, dispersés dans la masse, mais que je n'ai pu recueillir ni assez purs, ni assez abondants pour en faire l'analyse.

La formation des tartrotungstates alcalins n'a plus lieu de surprendre dès qu'on sait avec quelle facilité les tartrates d'une part, et les tungstates d'une autre part, donnent naissance à des sels doubles.

ACIDE CITRIQUE ET TUNGSTATES DE SOUDE ET DE POTASSE.

Le tungstate neutre de soude exige un peu moins d'acide citrique que les acides acétique, oxalique et tartrique pour être amené à l'état neutre au tournesol; mais la réaction est également un peu différente, car c'est seulement en employant une plus grande quantité d'acide citrique qu'on parvient à préparer un composé cristallisable et défini.

Or donc, si l'on mélange un grand excès d'acide citrique avec du tungstate neutre de soude, l'un et l'autre en solutions concentrées, il se forme des houppes qui sont un amas de prismes obliques aciculaires bien déterminés (1) et inaltérables à l'air sec.

Cette combinaison est un sel double, le *citrotungstate*

---

(1) Il est à remarquer que le plus grand nombre des sels alcalins de tungstène affectent plus spécialement la forme prismatique plus ou moins modifiée.

de soude, dont 100 parties d'eau à + 15° dissolvent 20 parties.

Séché au bain-marie et analysé par le chromate de plomb, il m'a donné les résultats suivants :

1° 0,940 de matière ont fourni 0,193 HO et 1,011 CO^2.
2° 1,526 de matière ont fourni 0,352 HO et 1,641 CO^2.

D'autre part :

3° 2,298 de matière ont fourni 0,555 TuO^3 et 0,154 NaO.
4° 1,383 de matière ont fourni 0,341 TuO^3 et 0,092 NaO.

La formule

$$4(C^{12}H^{5}O^{11}) + 2(TuO^3), NaO + 4HO$$

exige :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C^{48}	29,35	29,32	»	»	29,14
H^{24}	2,32	2,59	»	»	2,34
$2TuO^3$	»	»	24,15	24,65	24,33
NaO	»	»	6,74	6,66	6,25
Ox^{48}	»	»	»	»	»

Le tungstate neutre de potasse donne également avec l'acide citrique un sel double, mais non cristallisable, et que, pour ce motif, je n'ai pas étudié d'une manière spéciale.

Tous les chimistes savent que l'étude des tungstates tant terreux que métalliques est encore complétement à faire; je suis assez disposé à croire que, si ces recherches n'ont pas été même ébauchées, cela tient aux difficultés qu'on éprouvait à préparer auparavant des tungstates alcalins neutres ou acides dans un grand état de pureté : peut-être que la connaissance plus intime des divers sels que j'ai étudiés dans le Mémoire permettra de combler cette lacune.

SUR LA COMPRESSIBILITÉ DES GAZ SOUMIS AUX FAIBLES PRESSIONS ;

PAR MM. D. MENDELEEFF ET V. HEMILIAN.

Incité par le manque de données expérimentales sur ce sujet, l'un de nous avait construit, en 1872-1873, successivement trois appareils divers pour l'étude de l'élasticité de l'air. Par ces études, il était arrivé au résultat que sous les pressions moindres que 1 atmosphère la compressibilité de l'air est constamment positive ; c'est-à-dire que, si l'on désigne la pression par p et le volume par v, on a toujours $\frac{d(vp)}{dp} > 0$; donc, si l'on augmente p, pv s'augmente aussi, au lieu de rester constant $\left[\frac{d(pv)}{dp} = 0\right]$, comme l'exige la loi de Mariotte. Ainsi, pour l'air au-dessous de la pression atmosphérique, les écarts de la loi de Mariotte ne sont pas négatifs $\left[\frac{d(pv)}{dp} < 0\right]$, comme ils ont été observés par M. Regnault pour l'air entre les pressions de 1 à 30 atmosphères.

Il fallait pourtant vérifier bien soigneusement ce résultat inattendu, qui pouvait avoir un intérêt théorique ; c'est pourquoi Mendeleef et Kirpitchoff ont construit en 1874 un appareil nouveau ; en 1875, nous avons encore perfectionné les méthodes en beaucoup de détails.

En opérant ainsi successivement avec divers appareils, on cherchait non-seulement à parvenir à une plus grande précision dans les observations, mais aussi à préserver le résultat de l'influence due aux particularités de l'appareil.

L'emploi successif d'une série d'appareils différents n'avait pourtant pas changé le résultat : les écarts pour l'air au-dessous de 600 millimètres étaient toujours positifs. Mais,

comme la valeur absolue de ces écarts était petite, il fallait augmenter autant que possible la précision des observations, et voici les points principaux sur lesquels on avait surtout porté l'attention, en construisant les divers appareils :

1. Il faut employer un volume de gaz le plus grand possible et le déterminer, en pesant chaque fois le mercure qui sort du réservoir et qui est remplacé par le gaz. La précision de la pesée doit être au moins $\frac{1}{30000}$ du poids total. [Notre volume minimum (initial) était près de 1000 grammes de mercure.] Il faut corriger le volume pour le changement de la forme du ménisque dans le manomètre, pour la compressibilité du réservoir, due à la diminution de la pression et à l'écoulement du mercure, et pour le changement de la température.

2. La différence des pressions doit être aussi grande que possible (par exemple 600, 200, 60 et 20 millimètres) et doit être déterminée non par les lectures cathétométriques directes, qui contiennent toujours plusieurs causes d'erreur assez considérables, mais par la méthode de comparaison avec un mètre soigneusement calibré, en se servant d'un micromètre oculaire, qui permet une précision de lecture sur les millièmes de millimètre. La hauteur de la colonne de mercure ainsi mesurée doit être corrigée non-seulement par rapport à la température, mais aussi pour la différence des dépressions diverses dans les deux tubes du baromanomètre ([1]) (diamètre de 18-22 millimètres) et pour l'élasticité des gaz dans la chambre barométrique ([2]).

3. La température du bain qui contient le réservoir avec

([1]) Récemment les expériences de M[lle] Goutkowska nous ont fourni des données précises sur la dépression du mercure dans les tubes de verre. Ces expériences seront décrites dans le tome II de l'Ouvrage *Sur l'élasticité des gaz*, par M. Mendeleeff (en langue russe).

([2]) L'usage d'un manomètre ouvert n'est que peu sûr, parce qu'il cause une double erreur : celle du manomètre et du baromètre.

le gaz et le mercure doit être bien réglée et rigoureusement déterminée (jusqu'aux millièmes de degré).

4. Le desséchement de l'appareil et du gaz doit être achevé à l'aide de l'acide phosphorique anhydre pour éviter complétement les traces de l'humidité.

Si l'on ne remplit pas rigoureusement toutes ces conditions, on peut parvenir facilement à des résultats non conformes (¹) entre eux.

Les descriptions détaillées des appareils et des méthodes employées par MM. Mendeleef et Kirpitchoff ont été données dans l'Ouvrage *Sur l'élasticité des gaz*, t. I, 1875 (en langue russe). Récemment, dans un appareil nouveau, nous avons introduit encore plusieurs perfectionnements essentiels, dont les principaux sont : 1° le baromanomètre, le mètre, et le réservoir, contenant le gaz et le mercure, ont été placés dans le même bain plein d'eau; 2° nous sommes parvenus à produire un vide complet dans la chambre barométrique; en outre, nous avons arrangé les expériences de façon que le résultat ne dépendît pas de l'élasticité du gaz resté dans la chambre barométrique; 3° une température à peu près uniforme du bain était maintenue à l'aide d'un agitateur et les petites différences dans les températures des diverses couches ont été déterminées par un thermomètre différentiel; 4° la jonction entre le réservoir à l'air et le baromanomètre a été faite, non-seulement sans l'aide d'un robinet, mais aussi en évitant l'emploi du mastic. Ainsi le gaz n'était entouré que par le verre et le mercure. La construction de l'appareil et les méthodes d'observation seront décrites en détail dans le tome II de l'Ouvrage *Sur*

(¹) C'est par ces causes que s'explique suffisamment le manque de conformité dans les expériences de Siljeström (*Poggendorff's Annalen*, avril et mai 1874; *voir* aussi le *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XIX, p. 466, et *Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft*, t. VIII, p. 1339; t. VIII, p. 576 et 749) et de M. Amagat (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 17 avril 1876).

l'élasticité des gaz, qui doit paraître l'année prochaine. Nous nous bornerons à résumer les résultats de nos expériences, faites entre 650 et 20 millimètres de pression avec quatre gaz : H, l'air, CO^2 et SO^2.

1° Si, en partant d'une certaine petite pression, on arrive à des pressions plus petites encore, on trouve pour tous les gaz des écarts positifs, c'est-à-dire $\frac{d(pv)}{dp} > 0$; les gaz se compriment donc en ce cas moins que ne l'exige la loi de Mariotte. Tels étaient aussi les écarts qu'observait M. Regnault pour l'hydrogène entre 1 et 30 atmosphères et M. Natterer pour tous les gaz entre 100 et 3000 atmosphères.

2° Sous les petites pressions et pour tous les gaz, la valeur des écarts positifs, c'est-à-dire la grandeur numérique $\frac{d(pv)}{dp}$ augmente quand la pression initiale diminue. Ainsi, par exemple, pour l'hydrogène à 400 millimètres,

$$\frac{d(pv)}{dp} = +0,000002$$

et à 120 millimètres

$$\frac{d(pv)}{dp} = +0,000010.$$

Pour les gaz comme CO^2 et SO^2 on trouve près de la pression atmosphérique des écarts négatifs, par exemple : pour CO^2, $p_0 = 635$, $p_1 = 200$, $p_0 v_0 = 10000$, $p_1 v_1 = 10029$; mais, sous les pressions moindres encore, les écarts deviennent positifs même pour CO^2 et SO^2; par exemple, pour CO^2, $p_0 = 190$, $p_1 = 64$, $p_2 = 22$, $p_0 v_0 = 10000$, $p_1 v_1 = 9996$, $p_2 v_2 = 9983$; pour SO^2, $p_0 = 190$, $p_1 = 60$, $p_2 = 22$, $p_0 v_0 = 10000$, $p_1 v_1 = 10010$; $p_2 v_2 = 9996$.

L'existence des écarts positifs et négatifs pour le même gaz, observés à l'aide du même appareil, selon la grandeur de la pression, et la conformité dans les diverses

séries des expériences, prouvent que les résultats obtenus ne dépendent pas de quelques erreurs constantes dans les méthodes employées, mais qu'ils sont causés réellement par la nature et les qualités essentielles des gaz étudiés.

5. Les écarts de la loi de Mariotte sous les faibles pressions étant très-petits, il faut, en les déterminant, faire la lecture des pressions, des volumes et des températures (absolues) avec une précision sur les dix-millièmes de ces valeurs totales ; ainsi, par exemple, si $p_0 = 0,200$, $p_1 = 0,100$ et $v_0 = 2500^{gr}$, $v_1 = 5000^{gr}$ de mercure, il faudra déterminer les pressions jusqu'à la précision de $0^{mm},01$, les volumes jusqu'à $0^{gr},1$ de mercure et les températures jusqu'à 0,01 de degré.

Les résultats seront douteux si la précision est moindre.

Quant à la compressibilité de l'air sous les faibles pressions, il faut remarquer que son étude nous avait donné des nombres moins concordants entre eux que pour les autres gaz ; on pouvait croire que cela dépendait d'une réaction quelconque entre l'oxygène de l'air et le mercure. Nous avons trouvé constamment pour l'air entre 600 et 20 millimètres des écarts positifs. On sait pourtant que M. Regnault avait trouvé dans des expériences célèbres des écarts négatifs pour l'air entre 760 et 23000 millimètres. Les mêmes résultats ont été obtenus par M. Mendeleeff (voir *Sur l'élasticité des gaz*, t. I) et récemment par MM. Mendeleeff et Bohoussxy, entre 760 et 2200 millimètres [1]. On sait aussi que les écarts entre 100 et 3000 atmosphères ont été trouvés positifs par M. Natterer et par M. Cailletet. Ainsi, en partant de 20 millimètres et en augmentant la pression, l'air se comprime d'abord moins, puis plus et de nouveau moins que ne l'exige la loi de Mariotte ; donc le signe des écarts de l'air

[1] Ces expériences seront décrites dans le tome II de l'Ouvrage *Sur l'élasticité des gaz.*

change 2 fois : près de 700 millimètres et entre 30 et 100 atmosphères de pression.

Il n'y a que l'hydrogène seul pour lequel les écarts restent positifs sous toutes les pressions. S'il existe une condensation superficielle des gaz sur les parois des vases, comme c'est admis par plusieurs savants, elle devrait provoquer des écarts négatifs; donc l'existence réelle des écarts positifs, tels qu'on les trouve dans les expériences, est moins douteuse qu'une compressibilité négative; donc les expériences de M. Natterer ainsi que les considérations théoriques (voir *Sur l'élasticité des gaz*, t. I) sur les fortes pressions, autant que nos expériences pour les faibles pressions, nous laissent croire qu'il existe deux limites pour le volume d'une masse déterminée de gaz. En d'autres termes, une masse quelconque d'un gaz ressemble à un certain point aux corps solides ou liquides, quand elle se dissipe dans un grand volume ou quand elle est comprimée par une forte pression. Dans ces conditions, un grand changement de la pression ne change qu'insensiblement le volume.

NOTE SUR UN DÉRIVÉ PAR HYDRATATION DE LA CELLULOSE;

PAR M. AIMÉ GIRARD.

Entre la cellulose normale, telle que la fournit l'analyse immédiate des végétaux, et les celluloses modifiées, de forme gélatineuse, dont M. Béchamp a annoncé l'existence en 1856, avant toute saccharification par conséquent, on observe un état particulier de la matière, état mal défini, et dont les opérations industrielles offrent plusieurs exemples. La cellulose perd, dans ce cas, toute sa solidité et devient friable.

Je me suis proposé d'étudier cet état mal défini de la matière cellulosique, et j'ai reconnu que la modification première de la cellulose, lorsqu'elle est exposée à l'action des acides, résulte de la production d'une matière nouvelle, privée d'organisation et caractérisée par une grande friabilité.

Les conditions nécessaires à la production de cette matière nouvelle, si on veut l'obtenir à l'état de pureté, doivent être calculées avec soin, et il faut tenir compte de la concentration de l'acide, de la durée du contact et de la température à laquelle l'opération s'accomplit. Différents procédés peuvent être suivis, mais celui qui m'a donné les résultats les plus constants est celui qui consiste à immerger à froid la matière cellulosique, préalablement purifiée, dans l'acide sulfurique à 45 degrés B., la durée du contact variant d'ailleurs avec la perméabilité de cette matière.

Si l'on opère avec du coton cardé purifié, douze heures de contact suffisent. Au bout de ce temps, on trouve les fibres de coton à peine altérées en apparence; examinées sous le microscope, elles s'y montrent seulement légèrement gonflées, détordues et douées de propriétés adhésives très-prononcées; mais, si on les presse entre deux lames de verre, on les voit aussitôt se résoudre en une multitude de petits fragments dépourvus de forme régulière.

Malgré sa friabilité, la matière peut, cependant, être enlevée du bain d'acide sulfurique, lavée jusqu'à purification complète et enfin séchée à basse température sans perdre la forme fibreuse; mais si, une fois sèche, on la frotte entre ses doigts, elle se réduit instantanément en une poussière fine et neigeuse.

Soumise à l'analyse élémentaire, cette matière nouvelle offre une composition remarquable; cette composition, en effet, est celle de la cellulose sur laquelle se serait fixé un équivalent d'eau; elle répond, par conséquent, à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. C'est ce que montrent les analyses ci-

dessous, exécutées sur quatre échantillons de préparation différente :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Carbone...	42,1	42,5	42,0	42,0	42,1
Hydrogène.	6,3	6,5	6,7	6,4	6,4
Oxygène...	51,6	51,0	51,3	51,6	51,5

L'équivalent d'eau ainsi fixé résiste d'ailleurs à la dessiccation, et, pour ce motif, je propose de désigner sous le nom d'*hydrocellulose* la matière friable dont la production caractérise la première phase des transformations de la cellulose.

L'hydrocellulose possède des caractères spécifiques très-nets; elle s'oxyde notamment avec une extrême facilité. Maintenue plusieurs jours à 50 degrés, elle jaunit peu à peu; sa teneur en carbone diminue, sa richesse en oxygène augmente. Si on la soumet alors au lavage, elle abandonne à l'eau un produit coloré, qui réduit le tartrate cupropotassique et le nitrate d'argent; mais le résidu de ce lavage n'est autre que l'hydrocellulose elle-même, inaltérée et répondant à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Chauffée avec une solution de potasse faible, au $\frac{1}{100}$, l'hydrocellulose s'oxyde et se dissout peu à peu, en produisant une liqueur franchement colorée et réductrice.

Mais, en dehors de cette oxydabilité facile, elle conserve les propriétés de la cellulose, et ses relations avec le corps dont elle dérive semblent être de même ordre que celles qui rattachent le saccharose au glucose.

Parmi les procédés à l'aide desquels l'hydrocellulose peut être obtenue, il en est un qu'il convient de citer à côté de celui que j'ai déjà fait connaître. Ce procédé, qui rappelle la méthode par laquelle Payen a limité l'action des acides sur la matière amylacée et transformé celle-ci en dextrine, consiste à imprégner la cellulose d'une solution extrêmement faible d'acide, et à la soumettre à une

température de 100 degrés environ. La cellulose, dans ce cas, ne tarde pas à se transformer en hydrocellulose, pour se carboniser ensuite, si l'action de la chaleur se prolonge, sous l'influence de l'excès d'acide employé.

La production de l'hydrocellulose friable, préliminaire à l'hydratation totale de la matière cellulosique et à sa transformation en glucose, permet, je crois, d'expliquer un certain nombre de faits industriels dont on ne possédait pas, jusqu'ici, d'interprétation satisfaisante. C'est ainsi que le papier parchemin peut être considéré comme produit par la transformation superficielle des fibres papetières en hydrocellulose. Ainsi transformées, ces fibres se soudent alors sur elles-mêmes, et la feuille de papier devient à la fois continue et imperméable. Si le contact des acides est exagéré ou le lavage incomplet, la transformation des fibres est totale, et le papier devient cassant. C'est encore à la production de l'hydrocellulose qu'il faut, sans doute, attribuer la friabilité des papiers et des tissus qui, par suite d'un lavage insuffisant, sont restés imprégnés de chlorure décolorant. Décomposés par l'acide carbonique de l'air, ces chlorures ont fourni, d'abord de l'acide hypochloreux, puis de l'acide chlorhydrique, dont l'action sur la cellulose n'a pas tardé à se faire sentir. C'est par le même procédé chimique enfin que le manufacturier, pour épailler les laines, pour époutiller les tissus, pour régénérer les chiffons de laine et coton, fait disparaître la matière végétale qui, transformée d'abord en hydrocellulose friable, se carbonise ensuite sous l'influence de l'excès d'acide employé.

NOTE SUR LA DESTRUCTION DE LA MATIÈRE VÉGÉTALE MÉLANGÉE A LA LAINE;

PAR MM. J.-A. BARRAL ET SALVÉTAT.

Les laines qui arrivent en Europe des nombreux troupeaux de l'Australie et de quelques parties de l'Amérique du Sud sont mélangées d'un très-grand nombre de débris végétaux qui ont été, pendant longtemps, un obstacle à leur emploi dans la fabrication des tissus; mais l'économie qui devait résulter de l'usage de ces laines a fait rechercher tous les moyens possibles de faire, soit chimiquement, soit mécaniquement, la séparation de la matière animale et de la matière végétale. Les moyens mécaniques qui ont d'abord été usités, étant eux-mêmes très-coûteux, sont aujourd'hui à peu près abandonnés et remplacés par des agents chimiques exerçant leur influence sous des températures déterminées. On réussit assez bien à détruire les matières végétales adhérentes à la laine, même dans les draps et autres tissus tout formés. C'est ce que l'on appelle l'*épaillage chimique* ou encore l'*époutillage chimique*.

Ayant été conduits, par des circonstances particulières, à la suite de la revendication, faite par M. Frézon père, de l'invention principale, à entreprendre une étude générale de tous les agents qui peuvent opérer la destruction de la fibre végétale, sans détruire la fibre de la laine, nous avons pensé qu'il y avait lieu de présenter nos recherches à l'Académie [1], afin de faire connaître au public savant, non-

---

[1] La présentation du Mémoire de M. A. Girard, faite dans la séance de l'Académie du 6 décembre, nous oblige à dire que les expériences contenues dans notre Mémoire remontent à plus d'une année, et qu'elles ont

seulement un procédé technique intéressant, mais encore des propriétés du ligneux et de la cellulose qui n'avaient pas été trouvées ou suffisamment remarquées jusqu'à présent.

Si l'on prend du drap fait avec une laine chargée d'un grand nombre de débris végétaux, que ce drap soit plongé dans une dissolution d'acide sulfurique à 5 degrés de l'aréomètre Baumé, de manière à être bien imbibé, qu'ensuite on l'essore pour enlever l'excès de liquide, et qu'on le fasse passer, durant vingt à trente minutes, dans une étuve chauffée à 125 degrés, il en sortira avec les époutils végétaux complétement détruits. On pourra ensuite, par un lavage à grande eau, un foulonnage et plusieurs autres opérations usitées dans l'industrie, arriver à la teinture, et finalement obtenir des draps qui forment aujourd'hui la plus grande partie des draps du commerce. Auparavant, des milliers d'ouvrières étaient employées, dans chaque grande ville manufacturière, à enlever les époutils avec des pinces, et pour cette raison on les appelait des épinceteuses. Un autre industriel, après M. Frézon, M. Joly, a trouvé qu'on pourrait substituer le chlorhydrate d'alumine à l'acide sulfurique; on emploie aussi une dissolution marquant 4 à 5 degrés à l'aréomètre Baumé; seulement l'étuve doit être chauffée jusque vers 140 ou 150 degrés. Postérieurement, il a été encore constaté que l'acide chlorhydrique, employé aussi à peu près à la même densité aréométrique, produisait l'épaillage à la même température d'environ 140 degrés; la destruction des fibres végétales a lieu au milieu des tissus. La

---

reçu une date authentique par le dépôt d'un rapport d'expertise qui a été enregistré au greffe du tribunal de Rouen le 1er mai 1875, et qui a été ensuite imprimé. Cette observation a pour but de réserver tous nos droits à nous occuper de la question, sans que nous puissions être taxés d'intervenir au milieu d'expériences faites par une autre personne.

question en était là quand nous avons dû nous en occuper, et nous avons trouvé toute faite l'explication suivante : « C'est, dans tous les cas, l'acide qui produit l'épaillage ».

Au moment où nous faisions l'étude de la question, M. Chevreul a émis l'avis que le chlorhydrate d'alumine agissait par une propriété spéciale, et non pas par l'acide chlorhydrique qu'il contient. La théorie opposée à celle de l'illustre chimiste consistait, d'après ce qu'on dit généralement dans les Traités de Chimie, à prétendre que le chlorhydrate d'alumine se décomposerait à la température de 140 degrés, pour mettre en liberté l'acide chlorhydrique, agent de l'épaillage. Dans les expériences rapportées par M. Chevreul, trois échantillons de drap ont été imprégnés : le premier d'eau aiguisée d'acide sulfurique, le deuxième de chlorhydrate d'alumine, le troisième d'acide chlorhydrique pris en quantité égale à celle qui faisait partie intégrante du chlorhydrate d'alumine. Les deux premiers échantillons ont donné des résultats très-satisfaisants, tandis que dans le troisième la couleur a été attaquée par l'acide chlorhydrique, sans que les débris ligneux aient été détruits. Tout est exact dans ces expériences, mais une conséquence est forcée. L'acide chlorhydrique libre, pour détruire la fibre ligneuse, doit être employé en plus grande quantité que la proportion dans laquelle il entre dans le chlorhydrate d'alumine. Une portion est volatilisée avant que la température de 130 à 135 degrés soit atteinte. Il n'est donc pas étonnant que, si le bain dans lequel le tissu a été plongé n'en contient pas une quantité suffisante, il n'en reste plus assez pour assurer la destruction des époutils. En fait, l'acide chlorhydrique détruit les débris ligneux quand on l'emploie convenablement.

Toutefois une autre partie de l'argument reste entière. L'acide chlorhydrique altère les couleurs quand on l'em-

ploie pour l'épaillage des tissus teints; or le chlorhydrate d'alumine respecte ces couleurs. Si donc l'acide chlorhydrique, mis en liberté par la haute température de l'étuve, était la cause de la destruction du ligneux, il serait bien étonnant qu'il n'agît pas en même temps sur la matière colorante, qui est plus altérable. L'expérience suivante, que nous avons entreprise, nous paraît d'ailleurs parfaitement démontrer l'absence de dégagement d'acide chlorhydrique. Un échantillon de ficelle et un autre de laine, après l'immersion et la dessiccation à 50 degrés, ont été mis chacun dans un tube d'essai muni d'un bouchon et d'un tube abducteur, puis portés à la température de 135 à 140 degrés pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, tout dégagement a cessé, et la liqueur chargée de nitrate d'argent, dans laquelle plongeait le tube à dégagement, s'est maintenue aussi limpide à la fin de l'expérience qu'elle l'était au commencement, aussi bien dans le cas de la ficelle que dans celui de la laine. C'est d'ailleurs ce que nous avons constaté : 1° en cherchant si une éponge imbibée d'une dissolution d'ammoniaque, approchée de l'air de l'étuve, fournirait les vapeurs blanches caractéristiques du chlorhydrate d'ammoniaque, qui auraient dû se former si les tissus soumis à l'épaillage avaient dégagé de l'acide chlorhydrique; 2° en cherchant si un papier bleu de tournesol viendrait à rougir dans l'air de l'étuve; 3° en recherchant si ce même air, forcé de passer, à l'aide d'aspirateurs, dans une dissolution de nitrate d'argent, y déterminerait un précipité de chlorure d'argent. Or l'éponge ammoniacale n'a pas donné de vapeurs blanches, le papier de tournesol n'a pas rougi sensiblement, et enfin la dissolution de nitrate d'argent n'a donné qu'un précipité très-faible, loin d'être en rapport avec l'abondant dégagement d'acide chlorhydrique qui aurait dû se produire, si l'hypothèse de ce dégagement était exacte.

En effet, dans l'espace de vingt-quatre heures, il eût dû être mis en liberté plus de 1 kilogramme d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire plusieurs grammes pendant la durée de nos expériences, et c'est tout au plus si le précipité de chlorure d'argent en indique quelques milligrammes. D'un autre côté, l'air extérieur de la cour de l'usine, celui de la sécherie, et enfin celui de l'étuve ont donné à peu près la même réaction. Il y a presque partout, dans l'air, des traces de chlorures : il y en a davantage à mesure qu'on se rapproche des bords de la mer; ce sont ces traces de chlorures qui ont donné lieu aux précipités que nous avons obtenus. Un dégagement d'acide chlorhydrique dans l'étuve aurait centuplé la masse du précipité.

Il est donc certain que le chlorhydrate d'alumine n'épaille pas en qualité d'acide, mais par une action spéciale qui lui est propre.

Mais, quand on a dit que l'acide sulfurique et le chlorhydrate d'alumine ont chacun la propriété de détruire, à la température des étuves, la matière végétale qui constitue les époutils, sans détruire la laine, il reste à rechercher de quelle manière s'opère la destruction de la matière végétale. L'explication sera la même, qu'il s'agisse de l'époutillage de la laine brute ou de celui des chiffons, qu'il s'agisse de l'épaillage des effilochages ou de celui des tissus ou étoffes de laine.

Les époutils sont formés de ligneux, c'est-à-dire composés en grande partie de carbone d'une part, et d'oxygène et d'hydrogène d'autre part, ces deux derniers corps étant dans les proportions propres à former de l'eau. Un corps très-avide d'eau peut déterminer la combinaison d'une partie de l'hydrogène et de l'oxygène du ligneux, absorber l'eau ainsi produite, et par suite mettre du carbone en liberté : de là la désorganisation, la destruction et le noircissement du ligneux. C'est ainsi qu'agit l'acide

sulfurique. Cette propriété se démontre, dans tous les cours de Chimie, par une expérience classique qui consiste à tremper un morceau de bois dans l'acide; on voit aussitôt le morceau de bois noircir. Pour les tissus, l'épaillage s'obtient, il est vrai, par l'acide dilué; mais lorsqu'on fait passer le tissu à l'étuve, à la température de 120 à 140 degrés, et parfois plus, l'eau s'évapore; l'acide, moins volatil, se concentre de manière à agir sur le ligneux, comme le fait, à froid, l'acide du commerce.

Quant au chlorhydrate d'alumine, faut-il voir dans ses effets des réactions identiques? Il paraît opérer de la même manière.

En prenant d'ailleurs de la ficelle préalablement bien lavée pour l'époutiller par l'acide chlorhydrique, en la séchant à 45 degrés, après l'avoir bien épongée, et enfin en la chauffant à 140 degrés, nous avons produit l'époutillage, mais sans aucun dégagement de composés chlorés. La matière reprise par l'eau distillée nous a donné une liqueur où le chlore a été mis en évidence par le nitrate d'argent. L'acide chlorhydrique paraît donc se fixer sur la cellulose. On obtient le même résultat en traitant de la ficelle par le chlorhydrate d'alumine; sans qu'il se soit dégagé la moindre trace de composés chlorés, l'époutillage a lieu, et l'on retrouve des chlorures dans la liqueur ayant servi au traitement, par l'eau distillée, de la matière époutillée.

Dans les échantillons que nous avons traités, le noircissement a été le même pour les deux agents chimiques, acide sulfurique et chlorhydrate d'alumine, quoique ces deux agents soient différents.

Il nous a paru intéressant, pour compléter les renseignements que nous venons de donner, de rechercher l'action, sur le ligneux, des divers agents dont dispose la Chimie moderne.

[redacted]

Dans une première série d'expériences, toutes les dissolutions ont été ramenées, en général, à la même densité, 5 degrés de l'aréomètre de Baumé. Tous les morceaux de ficelle soumis aux réactifs étaient identiques; ils sont restés plongés pendant vingt-quatre heures dans les dissolutions; ils ont ensuite été mis dans une étuve chauffée à 140 degrés; ils y sont restés environ trente minutes.

Les résultats de ces essais ont été les suivants :

Chlorure de sodium..........	Aucun effet.
» de potassium......	Id.
Chlorhydrate d'ammoniaque...	Id.
Chlorure de baryum........	Id.
» de calcium.........	Quelques fibres détachées.
» de magnésium.......	Le brin devient légèrement cassant.
Protochlorure de fer.........	Le brin est cassant et a noirci.
Deutochlorure de fer.........	Le brin, noirci, est friable entre les doigts.
Chlorure de zinc.............	Id.
Protochlorure d'étain.........	Id.
Deutochlorure d'étain.........	Le brin, très-noirci, tombe en poussière sous la friction des doigts.
Bichlorure de cuivre..........	Le brin, noirci en partie, tombe en poussière sous la pression des doigts.
» de mercure........	Aucun effet.
Nitrate d'ammoniaque........	Id.
» de cuivre............	Épaillage.
» de mercure...........	Commencement d'épaillage.
» de plomb............	Aucun effet.
» de soude............	Id.
» de baryte............	Id.
» de chaux............	Id.
» de potasse...........	Id.

Nitrate de magnésie..........	Épaillage assez prononcé.
» de peroxyde de fer.....	Bon épaillage.
Sulfate de cuivre............	Aucun effet.
» d'ammoniaque........	Id.
» de manganèse........	Id.
» de protoxyde de fer....	Id.
» de peroxyde de fer.....	Id.
» de chaux (à 2 degrés)...	Id.
» de magnésie..........	Id.
» de soude.............	Id.
» de zinc..............	Commencement d'épaillage.
» d'étain (3 degrés).....	Brin noirci, se désagrége.
» d'alumine (1re expér.)..	Moins noirci que le précédent, mais décomposé.
» de potasse..........	Aucun effet.
Bisulfate de potasse..........	Brin cassant, s'effritant sous la friction des doigts; jaunâtre.
Alun d'ammoniaque.........	Aucun effet.
Nitrate d'alumine...........	Id.
Sulfate d'alumine (2e expérience).	Chauffé à 150 degrés; désorganisation complète
Alun de potasse (6 degrés)....	Aucun effet.
Tartrate de soude et de potasse..	Id.
Phosphate d'ammoniaque......	Id.
» de soude.........	Id.
» de potasse........	Id.
Iodure de potassium.........	Id.
Hypochlorite de potasse (eau de javelle)................	Id.
Tartrate de soude...........	Id.
Alun de chrome.......... ..	Brin cassant, s'effrite sous la friction des doigts.
Borate de soude ($2 \frac{1}{2}$ degrés)...	Brin un peu cassant, commence à s'effriter.
Chlorate de potasse (4 degrés)..	Aucun effet.
Oxalate d'ammoniaque.......	Id.

[redacted]

Acide borique (2 degrés)......	Brin cassant, s'effrite assez bien.
Phosphate acide de chaux.....	Épaillage complet.
Manganate de potasse.........	Brin noirci, un peu épaillé à la surface, s'effrite un peu.
Nitrate d'argent.............	Brin cassant, commençant à s'effriter.
Oxalate de potasse...........	Aucun effet.

Ainsi, à 5 degrés, l'épaillage n'est produit qu'avec les chlorures de zinc, de fer, d'étain et de cuivre, les nitrates de cuivre, de magnésie et de fer, les sulfates d'étain et d'alumine, le bisulfate de potasse, l'alun de chrome, l'acide borique et le phosphate acide de chaux.

Afin de constater si une action sur le ligneux ne serait pas produite par des dissolutions plus concentrées, nous avons opéré avec des dissolutions à 10 et à 20 degrés Baumé, suivant les corps; nous avons laissé tremper pendant le même temps que précédemment, et aussi le même temps dans l'étuve, toujours à l'étuve de 140 degrés.

Voici les résultats obtenus :

Chlorure de sodium (20 degrés).	Aucun effet.
» de calcium (20 degrés).	Le brin devient assez cassant, mais il n'a pas noirci et ne pulvérise pas sous les doigts.
» de magnésium (20 degrés).	Le brin est devenu très-cassant, mais sans se pulvériser sous les doigts.
Sulfate de zinc (20 degrés)....	Commencement d'épaillage, le brin s'effrite sous la friction des doigts.
» d'alumine (10 degrés)..	Destruction complète de la ficelle, la laine n'est pas attaquée; couleur verte transformée en bleu, mais ramenée par l'ammoniaque.

Bisulfate de potasse (10 degrés).	Le brin se brise facilement.
Sulfate d'alumine (10 degrés)..	Épaillage complet, brin noirci.
» » (10 degrés)..	Saturé par le carbonate de soude. Aucun effet.

En ce qui concerne l'action des acides, nous avons agi exactement comme pour les chlorures et les sels. Avec des dissolutions à 5 degrés, nous avons constaté les faits suivants :

Acide chlorhydrique	Le brin, très-noirci, se pulvérise sous la friction des doigts.
» nitrique	Le brin a jauni; il se pulvérise sous la friction des doigts.
» tartrique..........	Le brin est devenu un peu cassant; il commence à s'effriter sous la pression des doigts.
» acétique (vinaigre)......	Aucun effet.
» oxalique..............	Le brin, très-peu noirci, se pulvérise en forte partie sous la friction des doigts.
» citrique...............	Aucun effet.

Afin de rechercher l'influence de la densité des dissolutions, nous avons recommencé l'expérience avec de l'acide acétique à 10 degrés, de l'acide tartrique et de l'acide citrique à 20 degrés du même aréomètre. Nous avons obtenu les résultats qui suivent :

Acide acétique	Aucun effet.
» tartrique..............	Le brin, un peu bruni, est très-cassant.
» citrique...............	Le brin est devenu assez cassant.

Ainsi, quelques acides organiques agissent plus ou moins

légèrement; un seul, l'acide oxalique, produit l'épaillage.

En résumé, il résulte des faits exposés dans cette Note :

1° Que la cellulose et le ligneux se laissent désorganiser sous l'action des agents chimiques suivants, pourvu que le tissu, essoré après imbibition, soit ensuite élevé dans une étuve à une température d'environ 140 degrés : acide sulfurique, chlorhydrate d'alumine, acide chlorhydrique, acide nitrique, chlorures de zinc, de fer, d'étain, de cuivre, nitrates de cuivre, de magnésie, de fer, sulfates d'étain, d'alumine, bisulfate de potasse, alun de chrome, acide borique, phosphate acide de chaux, acide oxalique;

2° Que la laine, au contraire, n'est pas attaquée dans les conditions précédentes;

3° Que les autres agents suivants ne détruisent pas la fibre végétale dans les mêmes conditions : chlorures de sodium, de potassium, de baryum, de calcium, de magnésium, de mercure, chlorhydrate d'ammoniaque; nitrates d'ammoniaque, de mercure, de plomb, de soude, de baryte, de chaux, de potasse; sulfates de cuivre, d'ammoniaque, de manganèse, de fer, de chaux, de magnésie, de soude, de potasse; bisulfate de potasse, alun d'ammoniaque, nitrate d'alumine, alun de potasse, tartrate de soude et de potasse; phosphates d'ammoniaque, de soude, de potasse; iodure de potassium, tartrate de soude, chlorate de potasse, hypochlorite de potasse (eau de javelle), oxalate d'ammoniaque, oxalate de potasse, acide tartrique, acide acétique, acide citrique;

4° Que le premier effet produit par les agents qui ont la propriété d'épailler (toujours dans les conditions précédentes) est d'enlever une partie de l'eau à la matière végétale pour la carboniser.

Nous nous proposons de poursuivre l'étude de ces curieux phénomènes, qui mettent particulièrement en évidence l'action des corps avides d'eau, à une température de 125 à 140 degrés, sur les matières végétales, en respectant les matières laineuses.

RECHERCHES SUR LES GAZ CONTENUS DANS LES FRUITS DU BAGUENAUDIER;

PAR M. CAMILLE SAINTPIERRE,
Directeur de l'École d'Agriculture de Montpellier,

ET M. LUCIEN MAGNIEN,
Ingénieur agricole.

Tout le monde a vu les fruits du *Colutea arborescens* (légumineuse), vulgairement appelé *Baguenaudier*. Ces fruits, gonflés de gaz, sont un jouet bien connu; ils éclatent par la pression de la main et laissent apparaître à leur intérieur les graines insérées sur un double rang.

Mais ces fruits présentent une particularité curieuse. Lorsque l'éclatement a eu lieu sur des organes assez jeunes, on voit les enveloppes reprendre leur forme primitive et une cicatrice solide se former rapidement.

I. Nous avons pensé qu'il serait intéressant, au point de vue de l'étude de la respiration des plantes, d'analyser ces gaz.

Ces expériences nous montrent que le gaz contenu dans ces fruits ne représente pas, comme on l'a cru, la composition de l'air atmosphérique. Ces gaz sont un mélange relativement pauvre en oxygène et contenant une proportion variable d'acide carbonique sur l'origine duquel nou- allons nous prononcer *tout à l'heure*.

NUMÉROS des expériences.	DATE de l'expérience.	ACIDE CARBONIQUE pour 100.	OXYGÈNE pour 100.	AZOTE pour 100.	
1	8 juin.	Traces.	17,34	82,66	Fruits cueillis à une heu[re] après-midi.
2	9 »	2,32	16,86	80,82	Fruits cueillis à 8 heures d[u] matin.
3	9 »	0,50	15,24	84,26	Fruits très-jeunes cueillis [à] 2 heures après-midi.
4	15 »	1,65	8,80	89,55	Fruits très-jeunes cueillis d[e]puis deux jours.
5	17 »	1,59	9,80	88,61	Fruits adultes cueillis le jou[r] même.

II. Les fruits éclatés se soudant au bout de quelques jours, nous avons analysé le gaz renfermé dans ces enveloppes cicatrisées (19 juillet) :

Expérience n° 6.

Acide carbonique	3,37
Oxygène	17,97
Azote	78,66
	100,00

L'analyse précédente confirme les premières expériences et montre bien que la cicatrice a déterminé une occlusion complète, puisque nous ne retrouvons plus la composition de l'air atmosphérique qui a dû remplir forcément le fruit avant cette occlusion.

III. Les expériences ci-dessus nous ont porté à penser : 1° que le gaz des fruits de *Colutea* n'était point entièrement formé par des produits venus de l'extérieur; 2° qu'une partie de ces gaz étaient engendrés par la plante; 3° enfin que leur présence devait être liée aux fonctions respiratoires du végétal. Nous avons, dans le but de vérifier cette dernière hypothèse, fait éclater des fruits de Bague-

naudier et introduit ces enveloppes déchirées avec leurs graines adhérentes dans des cloches contenant de l'air et renversées sur le mercure.

Nouvelle série d'expériences.

NUMÉROS des expé-riences.	DATE des expériences.	ACIDE CARBONIQUE pour 100.	OXYGÈNE pour 100.	AZOTE pour 100.	DURÉE DES EXPÉRIENCES.
7	31 juillet.	27,83	0,00	72,17	Cinq jours.
8	29 »	26,48	0,00	73,52	Vingt-quatre heures dont une nuit.
9	2 août.	16,08	4,19	79,73	De $8^h 30^m$ du matin à $5^h 30^m$ du soir.
10	5 »	14,74	5,12	80,14	De 9 heures du matin à 4 heures du soir.

Ces analyses nous montrent le fait de la consommation de l'oxygène par les organes déchirés du *Colutea*. Or ces organes, graines et enveloppes, étaient de couleur entièrement verte. Dans le cas où l'expérience s'est prolongée pendant la nuit, tout l'oxygène a disparu; mais, même dans le cas où nous avons opéré à la lumière, l'absorption d'oxygène est considérable.

D'un autre côté, si l'acide carbonique produit n'était le résultat que de la combustion du carbone par l'oxygène de l'air, les quantités d'acide carbonique fournies par l'analyse seraient notablement inférieures dans tous les cas, ce qui n'est pas. Dans les expériences de jour, 9 et 10, la somme de l'oxygène resté libre et de l'oxygène passé à l'état d'acide carbonique représente sensiblement les 21 pour 100 d'oxygène que l'on trouve dans l'air.

Mais, dans les expériences qui ont duré la nuit (7 et 8), tout l'oxygène a disparu et le volume d'acide carbonique produit dépasse celui qui pourrait résulter de l'action com-

burante de cet oxygène. Il faut donc forcément admettre dans ce cas une activité fonctionnelle du végétal qui a déterminé une exhalation d'acide carbonique provenant des tissus de la plante.

Avant d'aller plus loin, il faut attirer l'attention sur ce fait, que nous avons rencontré des organes verts qui ont respiré à la lumière absolument comme les tissus animaux et les organes colorés.

IV. Quel est le mécanisme de la production du gaz dans les fruits du *Colutea?* A notre avis le fruit est le siége d'une exhalation intérieure d'acide carbonique; ce gaz s'échange à travers les parois du fruit avec l'air atmosphérique dont les éléments divers pénètrent suivant les lois de la diffusion des gaz.

Une fois dans le fruit, l'air introduit perd son oxygène, qui est consommé, et l'azote reste comme résidu. Il se produit alors une nouvelle quantité d'acide carbonique qui détermine un nouvel échange.

Mais il résulte des expériences 9 et 10 que le volume d'acide carbonique formé est supérieur à celui que fournit l'oxygène consommé. Il se produit donc une extension des parois, probablement proportionnelle à cet excès, et un nouvel échange de gaz entre l'acide carbonique intérieur et l'oxygène extérieur. Quant à l'azote, sa proportion étant bientôt égale à l'intérieur et à l'extérieur, tout échange cesse jusqu'au moment où, par un agrandissement de la capacité du fruit, la proportion de l'azote s'abaisse : une petite quantité de ce gaz peut pénétrer encore.

Quoi qu'il en soit de cette explication, le phénomène sur lequel nous venons d'appeler l'attention nous paraît digne d'être étudié par les physiologistes.

ANALYSE DES GAZ DE LA GROTTE DE ROYAT

(GROTTE DU CHIEN);

PAR M. ÉT. FINOT,

Préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences de Clermont,
et à la Station agronomique du Centre.

La grotte de Royat est située à gauche de la route, à 200 mètres environ de l'établissement thermal; elle est creusée sous le basalte dans les pouzzolanes.

En y pénétrant, on constate les phénomènes suivants: l'odorat est d'abord frappé par une odeur piquante particulière, la respiration est gênée et s'accélère; la face s'injecte, la conjonctive rougit; puis surviennent des tintements et des éblouissements; le pouls est plus rapide, les jambes fléchissent, et, si l'on ne se hâtait de sortir, on ne tarderait pas à perdre entièrement connaissance et à tomber sur le sol.

Les gaz recueillis par aspiration dans des tubes fermés sur place (au chalumeau) ont donné à l'analyse les résultats qui suivent :

	Première analyse.	Deuxième analyse.
Acide carbonique....	25,38	25,69
Oxygène...........	18,46	20,13
Azote.............	56,16	54,18
	100,00	100,00

Abstraction faite de l'acide carbonique, les gaz ont la composition suivante :

	Première analyse.	Deuxième analyse.
Oxygène...........	24,74	27,10
Azote.............	75,26	72,90
	100,00	100,00

On voit que cet air renferme plus d'oxygène que l'air ordinaire.

En présence de ce fait, je me suis posé cette question : quelle est l'origine de ces gaz, d'où vient l'acide carbonique ?

Voici l'hypothèse qui me semble pouvoir répondre à ces questions : les eaux pluviales qui arrivent sur le sol pénètrent lentement les couches, elles se chargent alors des gaz confinés qui sont, comme on le sait, d'après les expériences de MM. Boussingault et Lewy, beaucoup plus riches en acide carbonique que l'air ordinaire. A mesure que l'eau descend, la température s'élève, l'eau s'échauffe; quand sa température est suffisamment élevée, si elle se trouve dans une couche poreuse, les gaz qu'elle tenait en dissolution s'échappent et viennent à la surface du sol.

Peut-on admettre qu'il existe dans l'intérieur de la terre une masse de carbone, qui par sa combustion donne de l'acide carbonique?

Je ne le pense pas, car le gaz qui se dégage en même temps que l'acide carbonique n'est pas de l'azote pur, mais bien un mélange d'azote et d'oxygène, qui a la même composition que l'air en dissolution dans les eaux.

L'hypothèse de la décomposition des carbonates n'est, je crois, pas plus admissible que la première.

SUR LES COMBINAISONS NITROGÉNÉES DE LA SÉRIE GRASSE. ACIDES NITROLIQUES;

PAR M. VICTOR MEYER (1);

Nous avons fait connaître, il y a quelque temps, aux lecteurs de ces *Annales* les recherches remarquables de

(1) *Berichte der D. Chem. Gesellsch. zu Berlin*, t. VI, p. 1492.

MM. Victor Meyer et O. Stuber [1] sur la nitréthane et la nitrométhane, combinaisons isomériques avec les éthers éthyl- et méthyl-nitreux, et que l'on doit envisager comme les analogues de la nitrobenzine et de ses congénères. Ils sont, en effet, à l'éthane C^2H^6 (hydrure d'éthyle) et à la méthane CH^4 (hydrure de méthyle, gaz des marais) ce que la nitrobenzine est à la benzine.

En étudiant les réactions de la nitréthane, M. Victor Meyer a découvert une série de corps nouveaux très-intéressants par leur constitution et leurs propriétés, et qu'il a désignés sous le nom générique d'*acides nitroliques*. Nous donnons ici l'analyse du premier Mémoire qu'il a publié sur ce sujet, nous réservant de faire connaître la suite dans un autre numéro. Lorsque l'on traite la nitréthane par une solution alcoolique de soude, il se forme, comme on sait, un précipité blanc qui constitue le sel de sodium de la nitréthane $C^2H^4\left\{\begin{matrix}Na\\ AzO^2\end{matrix}\right.$. Chose curieuse, si l'on remplace la solution alcoolique de soude par une solution alcoolique de potasse, non-seulement on n'obtient pas de précipité, mais la solution aqueuse, additionnée d'un acide, ne laisse plus séparer que peu ou point de nitréthane; mais, lorsqu'on agite cette solution acide avec de l'éther, celui-ci s'empare d'un corps qui est non moins remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise que par sa constitution. D'après son mode de formation, qui rappelle celui de l'azobenzide ou de l'azoxybenzide, on pouvait s'attendre à avoir sous la main un azodérivé ou un azoxydérivé de la nitréthane. Il n'en est rien. L'analyse a montré que pour 2 atomes de carbone le nouveau corps renferme aussi 2 atomes d'azote; mais, comme la nitréthane C^2H^5, AzO^2 ne renferme qu'un atome d'azote pour 2 atomes

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 136.

de carbone, il est clair que, dans la réaction de la potasse alcoolique sur la nitréthane, il y a transport d'un atome d'azote provenant d'une molécule de nitréthane sur une autre molécule de nitréthane. Comme d'ailleurs le nouveau corps ne prend naissance qu'en petite quantité dans la réaction dont il s'agit, l'auteur a supposé qu'il se forme en vertu d'une réaction secondaire du nitrite de potassium, premièrement formé, sur un excès de nitréthane, ce nitrite de potassium prenant naissance par l'action de la potasse sur le groupe AzO^2 de la nitréthane. L'expérience a vérifié cette prévision. M. V. Meyer a réussi à préparer le nouveau corps en faisant réagir une solution aqueuse de nitréthane sodique sur un excès d'une solution aqueuse de nitrite de potassium. Lorsqu'on ajoute un acide à un mélange de ces solutions, il ne se sépare pas une seule goutte de nitréthane, et la liqueur agitée avec de l'éther cède à celui-ci le nouveau corps qui reste après l'évaporation de l'éther. Pour le purifier, il suffit de le faire cristalliser une fois dans l'eau.

Sa composition est exprimée par la formule $C^2H^4Az^2O^3$. Il prend naissance par l'addition directe de tous les éléments de l'azotite de potassium à ceux de la nitréthane. C'est un sel de potassium qui est le produit direct de cette réaction ; l'acide que l'on ajoute décompose ce sel de potassium, mettant en liberté l'acide éthylnitrolique anhydre $C^2H^4Az^2O^3$. M. V. Meyer représente les diverses phases de ces réactions par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix} Az\begin{matrix}\diagup O\\ \mid\\ \diagdown O\end{matrix} \\ Na\end{matrix}\right.}_{\text{Nitréthane-sodium.}} + \underbrace{Az\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OK\end{matrix}}_{\text{Nitrite de potassium.}} = \underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix} Az\begin{matrix}\diagup O-Az=O\\ \ \ O-OK\end{matrix} \\ Na\end{matrix}\right.}_{\text{Sel (éthylnitrolate) de sodium.}}$$

Par l'action d'un acide sur ce sel de sodium, il se forme

sans doute un acide correspondant, l'acide éthylnitrolique

$$C^2H^4 \begin{cases} Az \begin{matrix} \diagup O-Az=O \\ \diagdown O-OH \end{matrix} \\ H \end{cases}$$

lequel, en perdant de l'eau, se convertit en anhydride

$$\underbrace{C^2H^4 \begin{cases} Az \begin{matrix} \diagup O-Az=O \\ \diagdown O-OH \end{matrix} \\ H \end{cases}}_{\text{Acide éthylnitrolique.}} = H^2O + \underbrace{C^2H^4 \begin{cases} Az-O-Az=O \\ \quad \diagdown \\ O \diagup \end{cases}}_{\text{Acide éthylnitrolique anhydre.}}$$

L'acide anhydre ainsi obtenu est probablement le représentant d'une série de combinaisons analogues; car la nitrométhane et les autres homologues de la nitréthane se comportent comme cette dernière avec le nitrite de potasse. L'auteur propose de nommer ces corps acides *nitroliques*, et désigne celui qui fait l'objet du présent Mémoire sous le nom d'acide *éthylnitrolique*.

Ce corps se présente sous forme de magnifiques prismes transparents d'un jaune clair, doués de beaucoup d'éclat et ressemblant aux cristaux de nitre. On les obtient très-volumineux, par l'évaporation de la solution aqueuse ou de la solution éthérée. Ce sont des tables appartenant au système orthorhombique.

L'acide éthylnitrolique possède une saveur sucrée très-intense et rougit vivement le tournesol. Il se dissout dans les dissolvants ordinaires. Pour le purifier, il convient de le dissoudre dans de l'eau *tiède* et de faire refroidir rapidement la solution. Si, comme il arrive quelquefois, elle montrait une tendance à la sursaturation, il suffirait de la toucher avec un cristal pour qu'elle se prît en un magma d'aiguilles. Par l'évaporation lente, il se forme de gros cristaux, mais qui emprisonnent de l'eau mère.

L'acide éthylnitrolique fond de 81 à 82 degrés et se décompose en même temps en laissant dégager des torrents de gaz et de vapeurs rouges; le résidu renferme de l'acide acétique. Cette décomposition est intéressante; elle semble démontrer, en effet, que le groupe C^2H^4 n'est pas de l'éthylène CH^2-CH^2, mais bien de l'éthylidène CH^3-CH, le méthyle de ce dernier se retrouvant dans l'acide acétique. D'après cela la constitution de l'acide éthylnitrolique doit être représentée par la formule

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \,| \\ CH\begin{array}{l} \diagup Az-O-Az=O. \\ \diagdown\, O \diagup \end{array} \end{array}$$

Il possède les propriétés d'un anhydride. En présenee des alcalis, il se colore en rouge intense. L'éther n'enlève plus rien à la solution.

La fixation directe des éléments du nitrite de potassium sur la nitréthane est une réaction très-intéressante et qui ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire du groupe non saturé AzO^2. Elle semble démontrer que la constitution de ce groupe n'est pas exprimée par la formule

$$-\ Az\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown O \end{array},$$

mais bien par la formule

$$-\ Az\begin{array}{l} \diagup O \\ \quad | \\ \diagdown O \end{array}.$$

La liaison entre les 2 atomes d'oxygène venant à se rompre, l'un et l'autre de ces atomes peuvent fixer un autre élément. Telle est l'idée qui sert de base aux formules développées par lesquelles on a représenté plus haut et la constitution de l'acide éthylnitrolique et les réactions qui lui donnent naissance.

SUR LES PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE;

PAR M. E. DEMOLE [1].

On ne parvient pas à préparer directement l'oxyde d'éthylène bromé, en faisant réagir du brome sur l'oxyde d'éthylène. L'auteur a obtenu ce corps par un procédé indirect. L'oxyde d'éthylène résultant de l'action de la potasse sur la chlorhydrine ou sur la bromhydrine du glycol, l'auteur a préparé la bromhydrine bromée du glycol et l'a décomposée par la potasse alcoolique. Il a obtenu ainsi de l'oxyde d'éthylène monobromé.

Pour préparer la bromhydrine bromée, il a fait réagir l'acide hypobromeux sur l'éthylène bromé.

$$\begin{matrix} CH\,Br \\ | \\ CH^2 \end{matrix} + Br\,.\,OH = \begin{matrix} CH\,Br^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$$

On pourrait aussi obtenir l'isomère de cette bromhydrine bromée $\begin{matrix} CH\,Br(OH) \\ | \\ CH^2Br \end{matrix}$. L'opération s'exécute de la manière suivante.

A une solution d'acide hypobromeux renfermant 7 à 8 pour 100 de BrOH, on ajoute à zéro la quantité théorique de C^2H^3Br et l'on agite. On distille ensuite la moitié de la liqueur et l'on sépare une petite quantité d'un liquide insoluble, qui est du bromure d'éthylène bromé. La liqueur d'où il s'est déposé est ensuite agitée avec de l'éther à trois reprises. La solution éthérée fournit, après le départ de l'éther, deux produits à points d'ébullition différents. L'un bout de 89 à 91 degrés et se présente en beaux cristaux transparents fusibles de 40 à 45 degrés. Il irrite fortement les yeux. Il renferme $C^2H^7O^3Br$.

---

[1] *Berichte der D. Chem. Gesellsch. zu Berlin*, t. IX, p. 45.

[redacted]

Le second produit est la bromhydrine bromée du glycol $\begin{matrix} CHBr^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$. Il bout de 179 à 181 degrés (non corrigé). C'est un liquide presque inodore, épais, ordinairement coloré en vert ou en violet, mais pouvant être obtenu incolore par la distillation ; sa saveur est sucrée. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse réduit la liqueur de Fehling et précipite l'argent d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent. Le chlorure d'acétyle la convertit en acétobromhydrine bromée $\begin{matrix} CHBr^2 \\ | \\ CH^2.O.C^2H^3O \end{matrix}$ bouillant de 193 à 195 degrés.

Une solution de potasse sèche, dans l'alcool méthylique, dédouble la bromhydrine bromée du glycol en HBr et C^2H^3BrO. Ce dernier corps est l'oxyde d'éthylène bromé. Il est liquide et bout entre 89 et 92 degrés. Il réduit la liqueur de Fehling.

DOSAGE DU SULFURE DE CARBONE DANS LES SULFOCARBONATES ALCALINS ;

Par MM. L. FINOT et A. BERTRAND.

Souvent appelés à faire des dosages de sulfure de carbone dans les sulfocarbonates, nous avons bien vite reconnu que les différents procédés proposés par les chimistes ne méritaient pas une entière confiance.

Le procédé de MM. Delachanal et Mermet (*Comptes rendus*, juillet 1875), qui consiste à décomposer à l'ébullition le sulfocarbonate de plomb par l'acide acétique, et à recueillir le sulfure de carbone dégagé dans un tube taré renfermant de l'huile d'olive, n'est pas exempt de reproches : nous avons remarqué que le sulfure de carbone n'était pas complétement absorbé par l'emploi d'un seul

tube à huile, contrairement à ce qu'indiquent les auteurs du procédé ; d'où il suit que les résultats que l'on obtient sont toujours trop faibles. De plus, l'opération est longue et délicate, car on doit maintenir à la température de 120 ou 130 degrés, pendant toute la durée de l'expérience, un ballon contenant de l'acide sulfurique destiné à absorber la vapeur d'eau entraînée par le sulfure de carbone. Le procédé présenté par MM. Rommier et David (*Comptes rendus*, juillet 1875) est encore moins satisfaisant que le précédent ; inutile d'en faire la critique : il nous suffira de dire que c'est par l'acide arsénieux que l'on chasse le sulfure de carbone, et qu'on reçoit ce dernier dans une éprouvette graduée ; de son volume on déduit la richesse en sulfure de carbone du sulfocarbonate soumis à l'analyse.

Le nouveau procédé de dosage que nous proposons a été imaginé au laboratoire de M. Truchot, à la station agronomique du Centre ; nous l'avons vérifié par un grand nombre d'analyses, et nous avons toujours obtenu des résultats ne laissant rien à désirer, puisque les écarts n'ont jamais dépassé $\frac{1}{4}$ pour 100.

Le sulfure de carbone est dosé par perte de poids. Le procédé est fondé sur l'instabilité du sulfocarbonate de zinc qui se décompose lentement à froid, mais très-vite à la température de 50 ou 60 degrés, d'après la formule

$$ZnS, CS^2 = ZnS + CS^2.$$

D'après cela, voici le mode opératoire que nous suivons : nous mettons dans un ballon de verre léger, de 100 centimètres cubes environ de capacité, 10 grammes de sulfocarbonate à essayer, puis 25 ou 30 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes d'une solution concentrée de sulfate de zinc. Les deux liquides ne se mélangent pas d'abord ; il se forme une masse demi-liquide, semblable à de la gelée de groseilles.

Le ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous :

par l'un d'eux passe un tube à ponce imbibée d'acide sulfurique; et par l'autre, un petit tube qui peut se fermer par un caoutchouc et une pince.

L'appareil renfermant le sulfocarbonate est placé sur le plateau d'une balance, et l'on en fait la tare; puis on l'agite pour bien mélanger le sulfocarbonate et le sulfate de zinc, ce qui donne lieu à la formation du précipité jaune de sulcarbonate de zinc.

Alors on chauffe légèrement : la décomposition commence, le sulfure de carbone s'échappe; quand la matière est devenue blanche, ce qui indique que tout le sulfocarbonate de zinc est transformé en sulfure, on ouvre la pince qui fermait l'un des tubes du ballon; on fait passer un courant d'air sec au moyen d'un flacon aspirateur, pour enlever les dernières traces de sulfure de carbone, et, quand l'appareil est refroidi, on le pèse de nouveau : la perte de poids indique le sulfure de carbone pour 10 grammes.

Dans le tableau suivant, nous donnons le résultat de quelques analyses effectuées par notre procédé sur du sulfocarbonate de potasse de la Pharmacie centrale (Dorvault).

NUMÉROS des expériences.	POIDS des KS, CS^2.	POIDS de CS^2 obtenu dans chaque expérience.	CS^2 pour 100 c. cubes.	CS^2 pour 100 gr.
1	4,168	0,636	21,2	15,25
2	6,863	1,0535	21,07	15,35
3	13,784	2,155	21,55	15,63
4	12,370	1,928	21,422	15,58

Le sulfocarbonate de zinc n'est pas le seul qui se décompose à la température de 50 à 60 degrés d'après la formule $MS, CS^2 = MS + CS^2$; les sulfocarbonates de cuivre et de mercure se comportent de la même façon.

CONTRIBUTIONS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DES MATIÈRES EXPLOSIVES;

PAR M. BERTHELOT.

Je comprends sous ce titre :

1° Une discussion théorique des équations chimiques qui représentent l'explosion de la poudre ;

2° Une recherche sur l'hyposulfite de potasse, corps regardé par divers auteurs comme un produit essentiel de cette explosion ;

3° La rectification, d'après mes expériences sur la formation thermique des composés oxygénés de l'azote, de divers tableaux relatifs aux quantités de chaleur dégagées :

Par la formation des substances explosives, depuis leurs éléments ;

Par leur décomposition ;

Par leur combustion totale, au moyen de l'oxygène libre ; ou de l'oxygène combiné, etc.

SUR L'EXPLOSION DE LA POUDRE;

PAR M. BERTHELOT.

1. D'après MM. Noble et Abel, qui viennent de publier sur l'explosion de la poudre un grand et important travail [1], il existe des variations excessives dans les proportions des produits principaux de cette explosion : carbonate, sulfate, sulfure, hyposulfite de potasse et oxyde de carbone, ainsi que dans la nature des produits accessoires (sulfocyanure, carbonate d'ammoniaque, gaz des marais,

---

[1] *Trans. Philos.* pour 1875.

hydrogène, etc.). Ces circonstances indiquent la complexité et l'état inachevé des métamorphoses : elles résultent à la fois de la brièveté du temps pendant lequel les réactions s'exercent, et du défaut d'homogénéité offert par le simple mélange des composants de la poudre. Ces variations ne paraissent influer d'une manière notable, ni sur la force de l'explosion, ni sur la chaleur dégagée; mais elles s'opposent, disent les savants auteurs, à toute représentation chimique générale de la métamorphose produite par l'explosion.

2. C'est cette dernière opinion, contraire à ce que l'on sait en Chimie, que je demande la permission d'examiner. La discussion, fondée principalement sur les résultats des expériences de MM. Noble et Abel, ne peut qu'accroître l'intérêt qui s'attache à ces résultats. Elle me semble importer d'autant plus, que l'on ne saurait échapper à un empirisme aveugle, ni établir aucune direction méthodique dans les essais et les tâtonnements qui doivent perfectionner la pratique, si l'on n'est parvenu à quelque connaissance des relations théoriques des phénomènes.

3. Je vais chercher à dégager les réactions chimiques fondamentales qui se sont produites dans les expériences de MM. Noble et Abel, d'après leurs propres analyses. (*Transactions philosophiques*, p. 72, 74 et 75; 1875). Les poudres anglaises sur lesquelles ils ont opéré se rapprochaient beaucoup, par leur dosage, de la relation simple

$$AzO^6K + S + 3C;$$

laquelle exige

$$AzO^6K = 74{,}8; \quad S = 11{,}8; \quad C = 13{,}3.$$

Les produits de l'explosion, opérée à volume constant, peuvent être réduits à six, savoir : trois solides, le carbonate, le sulfate, le sulfure de potassium; trois gazeux, l'azote, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique. J'écarte

à dessein l'hyposulfite, qui me semble presque en totalité formé après coup et aux dépens d'une portion du sulfure altéré par l'oxygène de l'air pendant les manipulations analytiques (*voir* plus loin, p. 160); je ferai également abstraction, pour le moment, des produits très-peu abondants. Or je dis qu'il existe des relations simples entre les produits principaux.

1° L'azote répond, dans tous les cas, à une réduction à peu près complète de l'azotate de potasse :

$$Az \text{ pour } AzO^6K,$$

soit 11 centièmes en poids.

2° L'acide carbonique est en proportion presque constante : 25 à 27,5 centièmes, ou en moyenne 26,5; ce qui est très-voisin du rapport

$$1\tfrac{2}{3}\,CO^2 \text{ pour } AzO^6K.$$

3° Le sulfure de potassium (en y comprenant celui qui a été changé en hyposulfite) varie de 11 à 15, en moyenne 13; ce qui comprend à peu près le tiers du potassium :

$$\tfrac{1}{3}\,KS \text{ pour } AzO^6K.$$

4° Le sulfate de potasse varie de 2,7 à 14; le carbonate de 24 à 38. Mais ces variations sont nécessairement corrélatives, puisque les deux tiers du potassium doivent se retrouver dans la somme des deux sels.

4. Examinons d'abord les cas qui ont offert le maximum du carbonate. Ce maximum, qui coïncide avec une dose très-petite de sulfate, répond, à peu de chose près, aux deux tiers de l'azote. Or les mêmes analyses fournissent à la fois le maximum de carbonate et d'oxyde de carbone : 5,6 centièmes, nombre voisin de

$$\tfrac{1}{2}\,CO \text{ pour } AzO^6K;$$

elles donnent aussi le maximum du soufre échappé à la combustion.

Toutes ces circonstances étant corrélatives, les résultats analytiques qui répondent à une dose négligeable de sulfate de potasse pourront être représentés par le système des trois équations suivantes, se développant simultanément sur des quantités de matière proportionnelles aux nombres $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{6}$.

(1) $AzO^6K + S + 3C = KS + 3CO^2 + Az$;

(2) $AzO^6K + S + 3C = CO^3K + CO + CO^2 + Az + S$;

(3) $AzO^6K + S + 3C = CO^3K + 1\frac{1}{2}CO^2 + Az + S + \frac{1}{2}C$.

5. Examinons maintenant le cas limite inverse, où le sulfate de potasse offre la dose maximum, 12 à 14 centièmes; c'est-à-dire où il renferme à peu près le cinquième du potassium de l'azotate, tandis que le carbonate formé simultanément en retient un peu moins de moitié. L'oxyde de carbone baisse en même temps dans les analyses vers 2,6, c'est-à-dire vers le rapport $\frac{1}{4}$ CO pour AzO^6K; tandis que le soufre libre tend à disparaître.

Ces relations accusent encore des réactions régulières, exprimées par un système d'équations simultanées, dont deux identiques aux précédentes : soit (1) pour un tiers de la matière, et (3) pour près de la moitié; tandis que la formation du sulfate de potasse répondrait, pour un huitième de la matière, à l'équation (4) ci-dessous, et pour un douzième à l'équation (5) :

(4) $AzO^6K + S + 3C = SO^4K + 2CO + Az + C$,

(5) $AzO^6K + S + 3C = SO^4K + CO^2 + Az + 2C$.

6. Ces cinq équations simultanées représentent les cas limites. Mais il est facile de vérifier que leurs combinaisons expriment aussi, d'une manière approchée, les cas intermédiaires; leur système exprime donc la métamorphose chimique de la poudre, du moins quant aux produits fondamentaux. Celle-ci se réduit en définitive à cinq

réactions simples, qui déterminent la formation du sulfate, du sulfure, du carbonate potassiques, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Les changements de dosage auraient pour effet, s'ils portaient sur le salpêtre, d'accroître le sulfate de potasse et l'acide carbonique, ainsi que la chaleur dégagée; sur le carbone, d'augmenter l'oxyde de carbone, ainsi que le volume des gaz permanents, toutes choses égales d'ailleurs.

7. Voici le calcul ([1]) du volume des gaz et des quantités de chaleur (en appelant *Calorie* la quantité de chaleur capable de porter de zéro à 1 degré 1 kilogramme d'eau, et *calorie* la quantité analogne pour 1 gramme d'eau) :

D'après les équations

	gr	Cal	gr	cal cc
(1)	135 dégagent	: 99,6	1 de poudre	: 738 et 331 [à 0° et 0m,76]
(2)	»	: 105,6	»	: 784 et 249
(3)	»	: 116,5	»	: 860 et 208
(4)	»	: 106,4	»	: 788 et 249
(5)	»	: 126,9	»	: 940 et 165

8. On voit par ces nombres que les réactions qui dégagent le plus de chaleur sont, par une sorte de compensation, celles qui produisent le moindre volume de gaz; cette inégalité, un peu atténuée, subsisterait si les gaz occupaient le volume qu'ils auraient, dans le cas où ils retiendraient toute la chaleur développée.

([1]) En admettant :

	Cal
$Az + O^6 + K = AzO^6K$ dégage	+ 97,0;
$S + O^4 + K = SO^4K$	+175,0;
$K + S = KS$	+ 51,1;
C (carbone du charbon de bois) + $O = CO$	+ 14,0;
C (le même) + $O^2 = CO^2$	+ 48,5;
C (le même) + $O^3 + K = CO^3K$	+140,4.

Voir, sur ces évaluations, les données de la page 157.

L'équivalence thermique et volumétrique très-approchée des équations (2) et (4), toutes deux relatives à la formation de l'oxyde de carbone, formation simultanée tantôt avec le carbonate, tantôt avec le sulfate, est remarquable.

9. D'après cette théorie, les analyses qui ont fourni le maximum de carbonate doivent répondre à 781 calories et 270 centimètres cubes de gaz permanents;

Celles qui ont fourni le maximum de sulfate, à 776 calories et 267 centimètres cubes;

Tous ces volumes gazeux ne s'écartent guère des 280 centimètres cubes trouvés en fait par MM. Noble et Abel.

La chaleur calculée d'après les nombres des analyses (l'hyposulfite étant écarté) est à peu près la même dans tous les cas : ce qui est également conforme aux rapports trouvés dans leurs expériences.

Mais la valeur absolue de cette quantité de chaleur, d'après mes calculs (776 à 781), l'emporte d'un dixième sur celle qu'ils ont trouvée (702). Cette différence tient surtout, je pense, à ce que des causes d'erreur que je vais expliquer semblent avoir amené une perte notable de chaleur, dans leurs essais calorimétriques.

En effet, pour mesurer la chaleur développée, les savants auteurs anglais plaçaient après l'explosion le cylindre (pesant par exemple $72^{kg},7$ et renfermant 246 grammes de poudre) dans un calorimètre, où ils ajoutaient de l'eau (soit $9^{kg},900$). Le maximum s'étant produit au bout de vingt minutes dans l'exemple cité, on suivait encore pendant une demi-heure la marche du thermomètre. Ce procédé, que les auteurs eux-mêmes présentent avec quelque réserve, laisse beaucoup à désirer.

En effet, l'explosion étant faite hors du calorimètre, une partie de la chaleur doit être déjà perdue, au moment où l'on ajoute l'eau. En outre, la masse de l'eau ($9^{kg},9$) est beaucoup trop petite par rapport à celle du cylindre d'a-

cier ($72^{kg},7$), et l'épaisseur des parois de ce dernier est trop forte pour que la chaleur puisse être regardée comme également répartie, même au bout d'une heure de contact. Cette durée d'une expérience calorimétrique est d'ailleurs trop grande et, par suite, la correction du refroidissement trop notable et trop peu certaine; erreur d'autant plus probable que les auteurs n'ont pas étudié la vitesse de refroidissement (ou de réchauffement) de leur système avant l'expérience, comme il convient toujours de le faire dans des expériences de cette nature.

Ce qui me confirme dans cette critique, c'est que les chiffres trouvés par les autres expérimentateurs, tels que M. de Tromeneuc (729 à 890 calories), et MM. Roux et Sarrau (729 à 810 calories, suivant les poudres), sont tous plus élevés et plus voisins de la théorie. Les nombres suivants, qui se rapportent à des réactions plus simples, telle que celle d'un excès de nitre, vont fournir d'ailleurs des exemples d'une concordance presque absolue entre la théorie et l'expérience, concordance qui augmente la force des observations précédentes.

10. Il s'agit de deux équations subsidiaires : l'une concerne la poudre avec excès de nitre,

$$5AzO^6K + 3S + 8C = 3SO^4K + 2CO^3K + 6CO^2 + 5Az.$$

1 gramme de cette poudre dégage, en théorie, 870 calories et 204 centimètres cubes;

L'autre équation concerne la réaction limite exercée par un excès de carbone

$$AzO^6K + S + 6C = KS + 6CO + Az.$$

1 gramme d'une telle poudre, qui subirait une telle transformation, dégagerait seulement 249 calories; mais, par compensation, elle produirait 510 centimètres cubes de gaz. Ces derniers chiffres représentent des résultats

[redacted]

théoriques, la réaction produite par un excès de carbone ne pouvant offrir en fait une telle simplicité, parce qu'il se produit toujours de l'acide carbonique et des sulfates.

Au contraire, la combustion par un excès de nitre fournit des nombres conformes à la pratique, parce qu'elle donne des produits stables et incapables de réagir les uns sur les autres. Les nombres obtenus par la théorie peuvent, dans ce cas, être contrôlés par l'expérience.

En effet les rapports

$$5\,AzO^6K + 3S + 8C$$

répondent à une poudre formée de

Nitre = 84; Soufre = 8; Charbon (supposé carbone pur) = 8; la combustion d'un semblable mélange doit fournir en théorie 870^{cal} et $0^{gr},335$ de produits gazeux.

Or M. Sarrau a bien voulu me communiquer les nombres inédits de ses expériences relatives à la poudre avec excès de nitre.

Il a obtenu avec une poudre formée de

Nitre = 80; Soufre = 10; Charbon = 10:
832 calories et $0^{gr},297$ de produits gazeux.

Il y a ici un léger excès de soufre et de charbon. En rapportant les résultats à 84 parties de nitre, on aurait 873 calories et $0^{gr},312$ de produits gazeux.

Les nombres théoriques sont, on le voit, aussi voisins qu'on peut l'espérer des résultats trouvés.

M. Sarrau a obtenu encore avec une poudre formée de

Nitre = 80; Soufre = 8; Charbon = 12 :

835 calories et $0^{gr},325$ de produits gazeux; soit pour 84 parties de nitre : 876 calories et $0^{gr},341$ de produits gazeux : l'accord avec la théorie est encore plus complet.

La vérification que je viens de présenter entre les chif-

fres calculés par la théorie et les nombres obtenus par l'expérience est d'autant plus nette qu'il s'agit ici d'une combustion totale ou sensiblement, dont les produits ne sont que peu ou point variables d'un essai à l'autre, contrairement à ce qui arrive dans l'explosion de la poudre ordinaire.

11. *Dissociation.* — C'est ici le lieu de parler de la dissociation, question fort intéressante, et dont MM. Noble et Abel ne semblent pas s'être rendu un compte exact, s'étant attachés à combattre une opinion précisément contraire à celle que j'avais présentée (*Sur la force de la poudre*, 2e édition, p. 81 à 84, 1872).

Les effets de la dissociation se rapportent surtout aux phénomènes de détente; ils restituent à mesure aux gaz une portion de la chaleur perdue pendant le refroidissement, ou transformée en travail mécanique. Mais, loin d'accroître la tension des gaz pendant l'explosion même, la dissociation des gaz la diminue toujours, à cause de l'abaissement dans la température de la réaction, qui en est la conséquence. En effet, j'ai prouvé (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 135) que :

Dans tous les cas de réaction directe, la combinaison chimique des gaz, avec formation de produits gazeux, à pression constante, donne lieu à un accroissement de volume, les produits étant supposés conserver la chaleur dégagée par combinaison.

Réciproquement, la dissociation donne toujours lieu à un volume gazeux inférieur au volume calculé, dans l'hypothèse d'une réaction totale et opérée sans perte de chaleur. Par exemple, 1 volume d'oxyde de carbone et un $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène donneraient naissance à 25 volumes d'acide carbonique, s'il n'y avait pas dissociation. De même, au lieu de 20 volumes de vapeur d'eau, on retrouve seulement, par la dissociation, 1 volume d'hydrogène et un $\frac{1}{2}$ volume d'oxy-

gène, à cause de l'absorption de chaleur qui en est la conséquence, etc.

12. Quelques mots maintenant sur les *produits accessoires*.

Le *sulfocyanure* paraît dériver des deux réactions suivantes :

$$\begin{cases} 8C + AzO^6K = 6CO + C^2AzK \text{ (dégage } + 35^{Cal},7 \text{ à zéro)} \\ C^2AzK + S^2 = C^2AzKS^2. \end{cases}$$

La coexistence d'un peu de *cyanure* semble probable, d'après ce qui précède, ainsi que celle du *cyanate :*

$$6C + AzO^6K = 4CO + C^2AzKO^2 \text{(dégage } + 78^{Cal},5 \text{ à zéro)};$$

mais le cyanate doit être changé ensuite par la vapeur d'eau en carbonate de potasse, acide carbonique et ammoniaque :

$$C^2AzKO^2 + 4HO = CO^3K + CO^2 + AzH^3 + HO$$
$$\text{(dégage } + 9^{Cal} \text{ à haute température).}$$

L'acide carbonique, l'ammoniaque et l'eau se combinent pendant le refroidissement : telle me paraît être l'origine du *sesquicarbonate d'ammoniaque* signalé par les auteurs. Une portion pourrait d'ailleurs tirer sa source de l'hydrogène du charbon employé.

La *vapeur d'eau* elle-même, dont on vient d'invoquer l'influence, dérive en partie de l'eau hygrométrique de la poudre, en partie de l'hydrogène contenu dans le charbon. La quantité est trop faible pour intervenir dans les réactions principales; mais elle est l'origine de la plupart des réactions accessoires.

En effet, l'*hydrogène sulfuré* dérive du sulfure alcalin, de l'acide carbonique et de l'eau :

$$KS + CO^2 + HO = CO^3K + HS \text{ (dégage } + 13^{Cal},6 \text{ à h. tempér.).}$$

L'*hydrogène* dérive du charbon et de la vapeur d'eau :

$$C + HO = CO + H \text{ (dégage } +5^{Cal} \text{ à haute température).}$$

Le *gaz des marais* enfin résulte de la décomposition pyrogénée du charbon de bois.

Je discuterai plus loin (p. 159) la formation de l'*hyposulfite de potasse* et je montrerai que ce corps ne saurait préexister qu'à dose très-faible, formée probablement pendant le refroidissement et d'après l'équation

$$2KS + 3SO^2 = S^2O^3K + 3S \text{ (dégage } +56^{Cal},2 \text{ à zéro).}$$

Ainsi le sulfocyanure, le cyanate, l'hydrogène et le gaz des marais seraient des produits primitifs, formés par des actions locales et soustraits par un brusque refroidissement à l'action des autres produits qui tendent à les détruire; tandis que le carbonate d'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré et l'hyposulfite de potasse seraient consécutifs et formés pendant la période de refroidissement. Ajoutons d'ailleurs que toutes les réactions signalées ici sont exothermiques.

13. Résumons-nous. L'explosion de la poudre donne d'abord naissance à tous les corps possibles, c'est-à-dire à tous les corps stables dans les conditions de l'expérience, qui sont principalement le sulfure, le sulfate, le carbonate potassiques, ainsi que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'azote et la vapeur d'eau. Ces corps prennent naissance dans des proportions relatives, qui varient avec les circonstances locales de mélange et d'inflammation. S'ils restaient en contact pendant un temps suffisant, ils éprouveraient des actions réciproques, capables de les amener à un état unique, celui qui répond au maximum de chaleur dégagée, c'est-à-dire l'état de sulfate et d'acide carbonique, d'après l'équation (5). Mais le refroidissement subit qu'ils éprouvent ne permet pas à cet état de se réali-

[redacted]

ser. Cependant chacun de ces produits n'en est pas moins formé suivant une loi régulière, et la transformation chimique de la poudre est exprimée dans tous les cas par un système simultané d'équations très-simples.

SUR L'HYPOSULFITE DE POTASSE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Les analyses des produits de combustion de la poudre signalent toutes, depuis une vingtaine d'années, l'hyposulfite potassique à côté du sulfure, et cela dans une proportion qui varie entre des limites fort étendues, telles que 2 et 20 centièmes, sans changement apparent dans les conditions (Noble et Abel). Le rôle de ce sel dans l'explosion a même donné lieu à une théorie ingénieuse de M. Fedorow, d'après laquelle la formation de l'hyposulfite et du sulfure serait due à la réduction par le charbon du sulfate de potasse, formé tout d'abord :

(1) $AzO^6K + S + C = SO^4K + Az + CO^2$,

(2) $2SO^4K + 2C = S^2O^3K + CO^3K + CO^2$,

(2 *bis*) $2SO^4K + 3C = S^2O^3K + CO^3K + 2CO$,

(3) $2S^2O^3K + 3C = 2KS + 3CO^2 + 2S$,

ainsi qu'à la réduction consécutive du carbonate par le soufre excédant :

(4) $4CO^3K + 4S = SO^4K + 3KS + 4CO^2$,

(4 *bis*) $3CO^3K + 4S = S^2O^3K + 2KS + 3CO^2$.

J'ai étudié la stabilité et la formation thermique de l'hyposulfite de potasse, afin de contrôler les opinions précédentes.

2. *Formation thermique.* — J'ai déterminé la chaleur de dissolution du sel :

		Cal
S^2O^3K anhydre (1 p. + 80 p. eau), à 14°, absorbe...	—	2,28
S^2O^3K,HO....................................	—	3,06

On a, d'autre part :

		Cal
$C + O^2 = SO^2$ gaz (moyenne de Dulong, Hess, Favre et Silbermann, Andrews).....................	+	38, 8
SO^2 gaz + eau = SO^2 dissous (Favre et Silbermann, Thomsen).............................	+	3, 8
SO^2 dissous + S = S^2O^2,HO dissous (Thomsen)...	—	4, 6
K + O + eau = KO,HO dissoute (Thomsen).....	+	82, 3
Union de l'acide hyposulfureux étendu et de la potasse étendue.............................	+	14, 8
Séparation de S^2O^3K anhydre..................	+	2, 3
Formation depuis les éléments : $S^2 + O^3 + K = S^2O^3K$.	+	137, 4

Je calcule même, d'après les données existant dans la Science,

$S + O^4 + K = SO^4K$.........................	+	175,4
$K + S = KS$................................	+	51,1
C (carbone du charbon de bois) + O = CO.......	+	14,0
$C + O^2 = CO^2$............................	+	48,5
$C + O^3 + K = CO^3K$......................	+	140,4

3. Calculons avec ces éléments les équations de M. Fedorow pour la formation de l'hyposulfite :

			Cal
(2)	$2SO^4K + 2C = S^2O^3K + CO^3K + CO^2$	absorberait	—24,5
(2 *bis*)	$2SO^4K + 3C = S^2O^3K + CO^3K + 2CO$	»	—45,0
(4 *bis*)	$3CO^3K + 4S = S^2O^3K + 2KS + 3CO^2$	»	—16,1

Tous ces chiffres sont négatifs et la valeur absolue en est trop grande pour pouvoir être compensée, même à une haute température, par la différence probable des

[redacted]

chaleurs de fusion ou des chaleurs spécifiques. La formation de l'hyposulfite de potasse, d'après ces équations, donnerait donc toujours lieu à une absorption de chaleur.

4. Or cette circonstance ne saurait être admise dans aucune réaction chimique directe, accomplie sans le concours d'une énergie étrangère. La seule qui puisse intervenir ici serait l'énergie empruntée à l'acte de l'échauffement. Mais celle-ci s'exerce uniquement pour donner lieu à la décomposition totale ou partielle, c'est-à-dire à la dissociation des composés chimiques, dissociation qui s'accomplit avec absorption de chaleur, et qui d'ailleurs peut être suivie par une nouvelle réaction, développée avec dégagement de chaleur, entre les corps ainsi formés par la dissociation et d'autres substances présentes dans le système. La condition *sine quâ non* de cette nouvelle réaction est évidemment que les composés qu'elle détermine soient indécomposables à la température où elle a lieu, ou tout au moins plus stables que les composés primitifs. Autrement les nouveaux composés ne pourront se former; ou bien il s'en formera tout au plus quelques traces, dont la quantité sera réglée par le rapport des stabilités. Par exemple, dans le cas présent, l'hyposulfite de potasse devrait être indécomposable à la température qui dissocie le sulfate de potasse, ou tout au moins dissocié à un degré analogue, pour pouvoir subsister en proportion comparable au sulfate, après refroidissement. De même pour la transformation du carbonate en hyposulfite.

5. J'ai été ainsi conduit à étudier la stabilité de l'hyposulfite de potasse. J'ai chauffé ce sel sec au bain d'alliage, dans une atmosphère d'azote. Jusque vers 500 degrés, il n'éprouve aucune altération notable, si ce n'est que le gaz se charge de traces d'hydrogène sulfuré (provenant d'un peu d'humidité que le sel retient jusque vers cette température). Le dosage par l'iode indique que le sel, après

quelque temps de chauffage à 500 degrés, contient encore 98 centièmes d'hyposulfite réel.

Pour déterminer la décomposition de l'hyposulfite de potasse, il faut élever la température notablement au-dessus et jusqu'à un degré que mes thermomètres à air n'indiquaient plus, à cause du ramollissement du verre. Ce degré (que je regarde comme un peu supérieur à 550 degrés) une fois atteint, le sel se fonce et noircit, en se changeant en polysulfure et sulfate, conformément à la réaction décrite par les auteurs :

$$4S^2O^3K = 3SO^4K + KS^5.$$

Cette décomposition ne donnant naissance à aucun produit volatil, elle ne saurait être influencée par la pression. Une température un peu plus haute, quoique inférieure à la fusion du verre, détruit à son tour le polysulfure, avec sublimation de soufre; d'où en somme

$$4S^2O^3K = 3SO^4K + KS + S^4,$$

réaction qui dégagerait $+27^{Cal},7$ à la température ordinaire. En fait elle dégage de la chaleur, à la température même à laquelle elle s'effectue; car la réaction une fois commencée continue d'elle-même, alors qu'on écarte la source de chaleur.

6. Je conclus de ces faits qu'une proportion considérable d'hyposulfite, telle que vingt centièmes, ne saurait ni se former ni subsister, soit à 2200 degrés, température probable de l'explosion de la poudre, soit même au rouge; la formation en ayant lieu aux dépens du sulfate ou du carbonate de potasse, sels qui ne donnent nul indice de décomposition à la température rouge.

Si donc l'hyposulfite prend réellement naissance dans cette explosion, ce ne saurait être qu'en très-petite quantité [1] et à la façon de ces produits secondaires, soustraits

---

[1] Il pourrait aussi s'en produire un peu aux dépens du sulfure de

par un brusque refroidissement à l'action lentement décomposante de la température qui leur a donné naissance (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 440).

7. Reste à expliquer les fortes doses d'hyposulfite que signalent les analyses des auteurs parmi les produits de l'explosion de la poudre. Je les attribue à une absorption de l'oxygène de l'air, opérée au moment où l'on ouvre les appareils et où l'on recueille ces produits chargés de sulfure potassique et éminemment oxydables et hygrométriques; elle continue pendant les manipulations analytiques, trop compliquées pour être protégées efficacement contre l'accès de l'air, malgré toutes les précautions prises. C'est ce que l'on peut montrer par la discussion des nombres mêmes des auteurs.

M. Fedorow remarque que l'hyposulfite se développe surtout en vase ouvert, le sulfure sous pression (c'est-à-dire en vase clos); ce qui est conforme à l'opinion que je soutiens.

Dans les nombreuses analyses que renferme le remarquable Mémoire de MM. Noble et Abel (*Philos. Trans.*, p. 74-75; 1875), la somme des produits est d'ordinaire égale à 100; mais les auteurs n'y font pas figurer l'eau, n'ayant pu la doser directement. Or, le poids de l'eau, déduit de la proportion initiale d'hydrogène qu'ils indiquent dans la poudre (sous forme d'eau hygrométrique et de charbon hydrogéné), aurait dû s'élever à 3 ou 4 centièmes. Il y a là, je crois, compensation de deux erreurs de signe contraire : une perte d'oxygène et d'hydrogène sous forme d'eau, et un gain d'oxygène fixé sur le sulfure pendant les manipulations.

---

potassium, réagissant pendant le refroidissement sur quelque trace d'acide sulfureux formé temporairement :

$$2KS + 3SO^2 = 2S^2O^3K + S \text{ dégage} \ldots\ldots \quad +56,2.$$

La compensation, d'ailleurs, n'est pas toujours exacte. Quand l'hyposulfite est peu abondant (3,4 pour 100, n° 14), l'analyse même signale une perte d'un centième d'oxygène. Mais, quand ce sel domine, tout le sulfure ayant disparu (n° 47 et n° 42), l'excès d'oxygène surpasse l'eau perdue de 1,5 et 1,6; ce qui fait un excès total de cinq centièmes. Les excès d'alcali libre trouvés précisément dans l'un de ces cas (n° 42) par les auteurs sont une nouvelle preuve de la transformation : le rapport du soufre au potassium dans l'hyposulfite étant double du sulfure. Enfin la chaleur dégagée, calculée d'après les nombres des analyses, montre qu'il devrait y avoir un excès thermique d'un sixième environ, dans les réactions où l'hyposulfite domine sur celles où il manque : excès qui ne se retrouve point dans les déterminations calorimétriques, lesquelles fournissent, d'après MM. Noble et Abel, des nombres à peu près constants.

TABLEAUX NUMÉRIQUES RELATIFS AUX MATIÈRES EXPLOSIVES;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai publié dans ce Recueil, en 1871, et dans mon Ouvrage *Sur la force de la poudre*, en 1872, divers tableaux numériques, calculés à l'aide des données qui faisaient foi dans la Science à cette époque, d'après les expériences d'autres savants autorisés. Des doutes s'étant élevés sur ces données, j'ai cru nécessaire de faire moi-même une longue série d'expériences sur la formation thermique des oxydes de l'azote : les résultats de ces nouveaux essais ont été présentés dans ce Recueil, l'année dernière (t. VI, p. 145, 175, 178). Il m'a paru nécessaire de reprendre, à l'aide de ces nouveaux nombres, le calcul des tableaux numériques relatifs aux matières explosives. Ce sont les

résultats de ces calculs rectifiés d'après les données les plus exactes que je vais exposer.

I.

Quantités de chaleur dégagées par la formation des composés azotiques depuis leurs éléments.

Substance.	Équivalents.	Quantité de chaleur pour 1 équival.	Quantité de chaleur pour 1 gramme.
	gr	Cal	cal
Éther azotique, $C^4H^4(AzO^6H)$......	91	+ 31,0	+341
Nitroglycérine, $C^6H^2(AzO^6H)^3$......	227	+ 25,0	+110
Poudre-coton, $C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5$...	549	+502,0	+919
Acide picrique, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.....	229	− 14,0	− 66,5
Picrate de potasse, $C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2$.	267	+ 51,0	+186
Acide azotique, AzO^6H...........	63	+ 19,0	+316
Azotate de potasse, AzO^6K........	101	+ 97,3	+926

Ces quantités ont été calculées en admettant que la formation de l'alcool

$$C^4 + H^6 + O^2 = C^4H^6O^2$$

dégage $+ 74^{Cal},0$ (voir *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 392) :

Celle de l'acide azotique, $Az + O^6 + H = AzO^6H$. +19,9
Celle de l'eau, $H + O$........................ +34,5

Celle de l'éther azotique au moyen de l'acide et de l'alcool : + 6,2 (d'après mes expériences directes).

Celle de la glycérine a été déduite, à défaut de données expérimentales, de la chaleur de combustion probable + 400 (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 424), nombre qu'il importerait de remplacer par une détermination expérimentale;

Celle de la nitroglycérine au moyen de l'acide et de la glycérine, + 14,2 (d'après mes expériences directes).

Celle du coton a été déduite des expériences de M. Scheurer-Kestner sur la chaleur de combustion de la cellulose, qu'il a trouvée sensiblement égale à celle du carbone qui la forme;

Celle du phénol,

$$C^{12} + H^6 + O^2 = C^{12}H^6O^2:$$

+ 34,0, d'après sa chaleur de combustion;

Celle du phénol trinitré (acide picrique) a été déduite par analogie de la valeur trouvée pour la formation des benzines nitrées, à défaut d'une donnée plus directe;

Celle du picrate de potasse a été conclue des données précédentes et de la chaleur de formation de la potasse, de l'union de cette base avec l'acide picrique et de la chaleur de dissolution du picrate, quantités connues d'après mes expériences.

Celles enfin de l'acide azotique et de l'azotate de potasse ont été tirées de mes expériences sur les oxydes de l'azote (ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 175).

II.

La quantité de chaleur dégagée par la décomposition des substances explosives (l'eau supposée gazeuse) ne peut être calculée que pour la nitroglycérine, qui renferme seule assez d'oxygène pour tout brûler.

Nitroglycérine pour 1 équivalent = 227^{gr} : $405^{Cal},5$,
Soit pour 1^{gr}..... 1786^{Cal}.

Ce nombre doit être regardé comme provisoire, la chaleur de combustion de la glycérine n'étant pas bien connue. J'observerai cependant que MM. Roux et Sarrau ont trouvé, dans une expérience faite sur la dynamite à 75 pour 100, pour 1 gramme de nitroglycérine : 1720 calories, nombre assez voisin du chiffre 1786 que j'ai calculé théoriquement.

[redacted]

III.

Quantités de chaleur dégagées par la combustion complète de la substance explosive au moyen de l'oxygène libre (l'eau supposée gazeuse).

		1 équiv.	1 gr. substance explosive.
		Cal	cal
Éther azotique............	91	305,5	3357
Nitroglycérine............	227	406,5	1786
Poudre-coton.............	549	873,5	1572
Acide picrique............	229	668,5	2919
Picrate de potasse.........	267	661,0	2473

On peut déduire de ce tableau la chaleur dégagée par la combustion opérée au moyen d'un corps oxydant, au lieu de l'oxygène libre; il suffit d'y joindre le tableau suivant, calculé d'après les données récentes de M. Thomsen, sur les oxydes métalliques, et d'après mes propres expériences sur l'azotate et sur le chlorate de patasse.

IV.

A étant la chaleur dégagée par la combustion d'un équivalent de la substance hydrocarbonée par l'oxygène libre; *n* le nombre d'équivalents d'oxygène employés dans la combustion, la chaleur dégagée par divers oxydants sera

	Chaleur de combustion.
Oxyde de cuivre, $n\mathrm{CuO}$.....	A—18,6*n*
Oxyde de plomb, $n\mathrm{PbO}$.....	A—25,1*n*
Oxyde d'étain, $n\mathrm{SnO}$; » bioxyde, $n\frac{\mathrm{SnO^2}}{2}$.....	A—35,0*n*
Oxyde d'antimoine, $n\frac{\mathrm{PbO^4}}{4}$...	A—31,0*n*
Oxyde de mercure, $n\mathrm{HgO}$...	A—15,3*n*

	Chaleur de combustion.	
Oxyde de bismuth, $\frac{n}{3}BiO^3$...	A— 6,6n	
Oxyde d'argent, nAgO......	A— 3n	
Azotate de plomb, $n\frac{AzO^6Pb}{6}$.	A— 5,3n	
Azotate d'argent, $n\frac{AzO^6Ag}{6}$..	A— 1,1n	
Azotate de potasse, $n\frac{AzO^5K}{5}$.	A— 1,9n	(le composé supposé former du carbonate de potasse.)
Chlorate de potasse, $n\frac{ClO^6K}{6}$.	A+ 2,5n	

NOUVELLES RECHERCHES THERMIQUES SUR LA FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES. — ACÉTYLÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'étude de la formation des composés organiques m'a conduit à en examiner le mécanisme général, c'est-à-dire la nature et la grandeur du travail des forces moléculaires, ce dernier étant mesuré par les quantités de chaleur dégagées. Après avoir établi (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 329) que ces quantités pouvaient être déduites des chaleurs de combustion : méthode irréprochable en principe, mais qui fait dépendre les valeurs cherchées de la différence entre des valeurs beaucoup plus grandes, j'ai cherché des méthodes plus directes, fondées sur les réactions de la voie humide, et susceptibles d'être réalisées dans les conditions plus précises du calorimètre ordinaire. C'est ainsi que j'ai étudié successivement la formation des *composés nitriques et nitrés* (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 260 et le présent volume, *voir*

plus loin); celle de la *série du cyanogène* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 433); celle des *acides formique et oxalique* (même volume, p. 289); la formation des *alcoolates, phénates* (même Recueil, 4e série, t. XXIX, p. 289) et autres *sels des acides organiques* (même Recueil, 5e série, t. IV, p. 80, et t. VI, p. 325); celle des *chlorures acides et acides anhydres* (en commun avec M. Louguinine, même Recueil, 5e série, t. VI, p. 289). Je vais présenter maintenant mes expériences sur l'*acétylène*, sur l'*aldéhyde*, enfin sur la *formation des éthers au moyen des carbures d'hydrogène et des alcools*, problème le plus général peut-être qui soit en Chimie organique.

2. J'ai oxydé l'acétylène par le permanganate de potasse. En rendant ce réactif tour à tour alcalin et acide, on peut brûler complétement l'acétylène et le changer en eau et acide carbonique. C'est ce que j'ai vérifié par des dosages rigoureux, en complétant la réduction du réactif à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique. Par exemple, le poids de l'acétylène absorbé (déterminé par la pesée directe de la liqueur) étant $0^{gr},1595$, le poids de l'oxygène consommé dans son oxydation a été trouvé égal à $0^{gr},492$. Le calcul indique $0^{gr},491$.

3. Voici comment j'ai mesuré la chaleur dégagée par cette oxydation, à l'aide d'un procédé qui s'applique à beaucoup de réactions analogues, et qui comporte des manipulations moins compliquées et une pesée de la matière plus certaine que les combustions vives, opérées au moyen de l'oxygène libre.

Préliminaires. — On place dans une fiole de verre mince 500 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potasse très-pur, renfermant 10 grammes au litre; puis 25 centimètres cubes d'une solution de potasse; la fiole est pourvue d'un bouchon à trois trous, dont deux destinés à l'entrée et à l'issue des gaz. Le dernier

trou reçoit la tige d'un thermomètre calorimétrique : la fiole elle-même, dont on connaît la valeur en eau, est destinée à servir de calorimètre. On la pèse avec le bouchon, les tubes, le thermomètre, etc., sur une balance sensible au demi-milligramme, en prenant comme tare un vase de même verre et de même surface; puis on place la fiole dans la double enceinte entourée d'eau, qui sert à mes expériences ordinaires : on suit la marche du thermomètre de minute en minute, pendant un quart d'heure.

Première phase. — On fait alors arriver lentement l'acétylène pur et sec, en le déplaçant du flacon qui le renferme par un écoulement de mercure. On agite sans cesse la fiole; quand le thermomètre s'est élevé de 4 à 5 degrés, ce qui exige vingt minutes environ, on arrête le gaz : la réaction continue d'elle-même (probablement par suite de la destruction lente d'un peu de formiate, transitoirement formé) et le maximum est atteint sept à huit minutes plus tard; il persiste pendant trois minutes; puis le thermomètre baisse, et l'on en suit la marche pendant vingt minutes. Cela fait, on pèse la fiole : son accroissement de poids est égal au poids de l'acétylène absorbé.

Après la pesée, qui dure dix minutes, la température de la fiole ayant baissé d'un tiers de degré, on la replace dans l'enceinte et l'on suit de nouveau la marche du thermomètre pendant cinq minutes. On prend alors la fiole, on la refroidit à l'aide d'un filet d'eau froide, de façon à en abaisser la température de 1°,5 environ; on la replace dans l'enceinte et l'on mesure la vitesse du refroidissement qui répond à cette nouvelle température. On refroidit encore et l'on mesure la vitesse du refroidissement pour une température plus basse que la précédente de 1°,5. Enfin on ramène la température de la fiole au voisinage de la température initiale, et l'on mesure une dernière fois la vitesse du refroidissement : ce qui sert de contrôle à la mesure initiale.

[redacted]

On possède alors toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur dégagée pendant les vingt minutes de la réaction, sans avoir besoin de faire aucune hypothèse théorique sur la vitesse du refroidissement : celle-ci étant donnée, pour chacune des températures qui se sont succédé, par une courbe dressée empiriquement, méthode que j'ai coutume d'employer dans les cas de ce genre (*voir* ce Recueil, 4ᵉ série, t. XXIX, p. 158). J'ajouterai que la correction du refroidissement est faible dans les conditions où j'opère. Par exemple, le maximum surpassant de 4°,940 la température initiale, la correction totale du refroidissement a été trouvée à 0°,136, c'est-à-dire à $\frac{1}{40}$ environ de la valeur totale.

Le poids de l'acétylène absorbé était de $0^{gr},1595$.

La chaleur dégagée pendant cette première phase est énorme : elle a été trouvée, dans deux expériences, égale à $456^{Cal},2$, et 456,0 pour $C^4H^2 = 26^{gr}$. Mais cette quantité de chaleur ne répond pas à une réaction simple et bien connue ; outre que le carbonate formé est mêlé d'oxalate [1], l'oxyde de manganèse précipité n'offre pas une composition certaine et entraîne de la potasse en combinaison. Il est donc nécessaire de tout ramener à un état final absolument défini.

Deuxième phase. — A cet effet, on calcule la proportion d'acide oxalique nécessaire pour compléter la réduction du permanganate ; on prend cette proportion, et même un peu plus, dissoute dans 50 parties d'eau ; on mélange la liqueur avec une solution étendue d'acide sulfurique renfermant un poids connu de cet acide, dans le rapport

---

[1] La proportion d'oxalate est minime dans ces conditions, où l'acétylène se trouve tout d'abord en présence d'un grand excès de permanganate faiblement alcalin. Pour obtenir beaucoup d'oxalate, il faut, au contraire, faire tomber goutte à goutte le permanganate très-alcalinisé dans une atmosphère d'acétylène, en attendant la décoloration avant d'ajouter une nouvelle dose de réactif.

de 30 à 40 équivalents pour 1 équivalent de permanganate primitif; le tout est additionné avec une quantité d'eau telle que le volume total de la liqueur égale 1 fois $\frac{1}{2}$ à 2 fois le volume d'eau nécessaire pour dissoudre complétement tout l'acide carbonique qui va être formé, tant aux dépens de l'acétylène que de l'acide oxalique. Cette masse est introduite dans un grand calorimètre de platine et l'on en prend la température.

D'autre part, on amène à la même température, ou sensiblement, la liqueur obtenue par la première réaction du permanganate alcalin sur l'acétylène, liqueur qui renferme de l'oxyde de manganèse en suspension. On la verse alors dans le calorimètre de platine; on rince la fiole avec quelques centimètres cubes de la liqueur oxalico-sulfurique, mis de côté à cet effet et dont la température est connue; on verse aussi ce résidu dans le grand calorimètre.

J'ai encore opéré le mélange des deux liqueurs par un autre procédé, peut-être plus exact, qui consiste à immerger la fiole, remplie de la solution du permanganate en partie réduit, dans le grand calorimètre de platine, renfermant à l'avance la liqueur oxalico-sulfurique. Avant cette immersion on prend séparément la température des deux liqueurs, qui doit être presque identique; on immerge rapidement la fiole, puis on en brise entièrement le fond à l'aide d'un tube de verre, et l'on mêle les deux liquides par des mouvements rapides.

Quel que soit le procédé du mélange, l'oxydation s'effectue aussitôt, et la liqueur se décolore complétement, dans un espace de temps qui ne dure pas plus de trois à quatre minutes.

On suit encore la vitesse de refroidissement consécutif, lequel n'a entraîné cette fois qu'une correction égale à la deux cent cinquantième partie de la chaleur mesurée, c'est-à-dire presque négligeable.

[redacted]

Calculs. — Ces données obtenues, on calcule la chaleur dégagée pendant la première phase de la réaction, accomplie dans un milieu alcalin ; on l'ajoute à la chaleur dégagée pendant la seconde phase de la réaction, accomplie dans un milieu acide. Cette somme représente la chaleur dégagée par la formation de l'eau et de l'acide carbonique dissous, aux dépens d'un poids connu d'acétylène, réuni à un poids connu d'acide oxalique, l'oxygène étant emprunté au permanganate de potasse, dont les autres composants se trouvent ramenés à l'état final de sulfates de manganèse et de potasse, en présence d'un très-grand excès d'acide sulfurique.

Dans ces conditions, la chaleur prise par l'acide oxalique peut être calculée à l'aide des données de mon Mémoire sur la chaleur de combustion de cet acide (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 305) ; l'excès de chaleur développé dans l'oxydation par le permanganate, employé au lieu d'oxygène libre et dans les conditions spéciales de la combustion précédente, est également connu par mes expériences (même Recueil, 5e série, t. V, p. 309) ; enfin la chaleur de dissolution de l'acide carbonique dans l'eau, d'après mes expériences, est égale à $+ 5^{Cal},6$ pour $C^2O^4 = 44^{gr}$.

4. *Chaleur de combustion.* — C'est ainsi que l'on parvient à calculer la chaleur dégagée par la combustion de l'acétylène au moyen de l'oxygène libre

$$C^4H^2\,(\text{gaz}) + O^{10}\,(\text{gaz}) = 2C^2O^4\,(\text{gaz}) + H^2O^2\,(\text{liquide}).$$

J'ai trouvé, dans plusieurs expériences concordantes, cette quantité égale à $+ 321^{Cal}$, pour $C^4H^2 = 26^{gr}$.

M. Thomsen a obtenu de son côté (*Poggendorff's Annalen*, t. CXLVIII, p. 387), en brûlant l'acétylène par l'oxygène libre, des nombres compris entre 315 et 308, en moyenne 311 Calories : résultats dont la différence avec le mien propre ne surpasse pas celle qu'on pouvait

attendre de la diversité des méthodes ([1]) et de la grande complication qu'elles offrent l'une et l'autre dans l'exécution.

5. *Formation de l'acétylène depuis les éléments.* — On déduit du nombre 321 que la formation de l'acétylène, au moyen du carbone et de l'hydrogène libre, absorbe une quantité de chaleur considérable, soit

$$-64^{\mathrm{Cal}}, \text{pour } C^4 \text{ (diamant)} + H^2 = C^4H^2,$$

ou -58^{Cal}, si l'on prend le carbone du charbon de bois comme point de départ.

L'acétylène est donc formé avec absorption de chaleur, comme j'avais cru pouvoir l'annoncer dès 1865 (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 385, 387; t. XII, p. 96; t. XVIII, p. 161, 175), d'après des inductions fondées sur l'étude de ses réactions.

6. Voici la quantité de chaleur dégagée par les principales réactions de l'acétylène.

Oxygène. — La formation de l'acide oxalique avec l'acétylène représente la synthèse la plus simple de cet acide : cette réaction entre les corps purs

$$C^4H^2 + O^8 = C^4H^2O^8 \text{ (solide) dégagerait} \ldots \quad +260^{\mathrm{Cal}},8;$$

la formation de l'oxalate de potasse, au moyen du permanganate, telle qu'elle a lieu réellement, dégage une chaleur notablement plus grande.

La formation de l'acide acétique avec l'acétylène, l'oxygène pur et l'eau,

$$C^4H^2 + O^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 \text{ (cristallisé) dégagerait} \quad +113^{\mathrm{Cal}},5.$$

([1]) L'écart sera même diminué d'une unité environ, si l'on tient compte de cette circonstance que M. Thomsen, ayant trouvé un léger excès d'hydrogène par le dosage de l'eau, comme il arrive en général dans les analyses organiques, l'a attribué à la présence peu vraisemblable de l'éthylène, au lieu de compter cet excès comme erreur d'analyse.

[redacted]

Ce n'est pas là une réaction fictive; car, avec l'oxygène pur et une solution étendue de potasse, cette oxydation a lieu réellement, comme je l'ai reconnu (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XXIII, p. 212); elle dégage alors + 124^{Cal}.

Au moyen de l'acétylène dissous et de l'acide chromique étendu, telle qu'elle a également lieu (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XXIII, p. 213), la formation de l'acide acétique dégage un chiffre de Calories voisin de 110^{Cal}.

La formation des acides formique et carbonique avec l'oxygène pur et l'acétylène,

$$C^4H^2 + O^8 = C^2H^2O^4 \text{ (crist.)} + C^2O^4 \text{ (gaz) dégagerait } \quad + \overset{Cal}{253,5}.$$

Au moyen de l'acide chromique concentré, telle qu'elle a lieu réellement, elle dégage un chiffre voisin.

Hydrogène. — La synthèse de l'éthylène avec l'acétylène, telle qu'elle a lieu directement au rouge sombre sur une portion du mélange d'acétylène et d'hydrogène,

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4, \text{ dégage} \ldots \quad + 56^{Cal}.$$

Avec l'hydrogène naissant, la réaction est plus facile et d'un meilleur rendement; mais il convient de tenir compte de la chaleur mise en jeu dans la production de l'hydrogène.

Azote. — La synthèse de l'acide cyanhydrique par l'acétylène et l'azote purs, synthèse qui a lieu si nettement sous l'influence de l'étincelle électrique,

$$C^4H^2 + Az^2 = 2\,C^2HAz \text{ (gaz), dégage} \ldots \quad + 36^{Cal}.$$

Condensation. — La synthèse de la benzine, qui a lieu par la condensation directe de l'acétylène,

$$3\,C^4H^2 = C^{12}H^6 \text{ (liq.), dégage un chiffre voisin de} \ldots \quad + \overset{Cal}{190}.$$

Toutes ces réactions sont donc exothermiques, et la grandeur des quantités de chaleur dégagées explique l'aptitude

si remarquable de l'acétylène à s'unir directement avec les éléments, à la façon d'un véritable radical.

7. *Les quatre hydrures de carbone.* — Arrêtons-nous spécialement à la formation des quatre hydrures de carbone fondamentaux : hydrures qui se forment à partir de l'acétylène et de l'hydrogène par des synthèses directes, et qui constituent avec l'hydrogène, à la température rouge, un système en équilibre, dans lequel les quatre carbures coexistent, d'après mes expériences, quel que soit celui d'entre eux que l'on ait pris comme point de départ [1]. Pour manifester ces relations, je rapporterai toutes les réactions à un atome de carbone $C = 12$; on voit mieux ainsi les rapports de proportion multiple qui existent entre les quatre hydrures de carbone fondamentaux. Or les relations thermiques suivantes caractérisent la formation de ces quatre hydrures :

C (diamant) :

		Cal
$+H = CH$,	acétylène (2 vol.) absorbe......	-32
$+H^2 = CH^2$,	éthylène (2 vol.) [2].........	-4
$+H^3 = CH^3$,	méthyle (2 vol.) dégage à peu près	$+14$
$+H^4 = CH^4$,	formène (4 vol.)..............	$+22$

Si l'on préfère prendre comme point de départ le carbone extrait du charbon de bois, il faudra ajouter à ces nombres $+3^{Cal}$; ce qui fournira les valeurs respectives

$$-29;\ -1;\ +17;\ +25.$$

Le principal travail accompli dans la formation des quatre hydrures fondamentaux du carbone réside donc dans

---

[1] Voir ma *Synthèse chimique*, p. 222; 1876, chez Germer-Baillière.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 376. La chaleur de combustion de ce carbure étant $\frac{1}{2}$ 334, d'après les anciens auteurs; M. Thomsen a trouvé récemment $\frac{1}{2}$ 334,8.

le mélange de l'acide sulfurique étendu et de l'aldéhyde dissoute récemment dans l'eau, puis en réduisant complétement la liqueur brune au moyen de l'acide oxalique.

En ajoutant l'aldéhyde dissous à un mélange d'acide sulfurique étendu et de permanganate, qui contenait seulement une proportion équivalente d'oxygène, on a trouvé que la réduction s'opère d'une façon très-incomplète. Le titrage, opéré après quelque temps et au moyen de l'acide oxalique, indique que l'aldéhyde a pris seulement les $\frac{2}{5}$ de l'oxygène; comme si le précipité renfermait un permanganate manganique basique, tel que Mn^2O^7, Mn^2O^3; mais je n'en ai pas vérifié l'existence indépendante.

3. Ces résultats acquis, il est facile de les appliquer à la mesure de la chaleur dégagée dans la transformation de l'aldéhyde en acide acétique.

Première phase. — Soit un poids connu d'aldéhyde bien pur, $0^{gr},783$ par exemple; dissolvons-le dans 100 centimètres cubes d'eau; prenons la température de cette liqueur. D'autre part, plaçons dans le calorimètre 300 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu ($49^{gr} = 1^{lit}$); versons-y 100 centimètres cubes d'une solution titrée de permanganate ($20^{gr} = 1^{lit}$); mesurons la chaleur dégagée par ce mélange et suivons la marche du thermomètre pendant quelques minutes. Cela fait, ajoutons la solution d'aldéhyde et suivons encore la marche du thermomètre : l'oxydation commence aussitôt; en moins d'une minute la température a monté de plus de $2°,5$, le maximum est atteint six à huit minutes après. Il dure deux minutes; puis le refroidissement s'opère, et l'on en suit la marche pendant un quart d'heure. C'est la première phase. La chaleur totale qu'elle dégage a été trouvée égale en moyenne à $+83^{Cal},2$ pour $C^4H^4O^2 = 44^{gr}$. Mais il convient de ramener l'oxydation du manganèse à un état mieux défini.

Deuxième phase. — On place dans une fiole 100 centimètres cubes d'une solution titrée d'acide oxalique

pur ($90^{gr} = 4^{lit}$); on en mesure la température et on la verse dans le calorimètre : la température s'y élève aussitôt. En trois minutes un nouveau maximum se produit; en même temps la liqueur se décolore et s'éclaircit. On suit la marche du thermomètre pendant un quart d'heure.

Enfin on dose l'excès d'acide oxalique, opération d'analyse pure, dans laquelle n'entre aucune mesure calorimétrique.

Calculs. — La chaleur totale dégagée pendant les deux phases est facile à calculer; elle représente l'oxydation d'un poids connu d'aldéhyde et celle d'un poids d'acide oxalique, également connu d'après le dernier dosage. L'oxygène fixé sur l'aldéhyde doit répondre à 2 équivalents, comme il a été dit; ce qui constitue une vérification essentielle. Enfin on connaît l'excès de chaleur fourni par le permanganate, par rapport à une oxydation faite à l'aide de l'oxygène pur, dans la condition des expériences. (*Voir* ce Recueil, 5e série, t. V, p. 309.)

4. Tout calcul fait,

$$C^4H^4O^2\text{(dissous)} + O^2\text{(gaz)} = C^4H^4O^4\text{(dissous)}$$

a dégagé, à 14 degrés,

$$+66{,}2 \quad \text{et} \quad +67{,}6, \quad \text{en moyenne } +\overset{\text{Cal}}{66{,}8}.$$

J'ai voulu connaître la quantité de chaleur correspondante, pour l'aldéhyde et l'acide acétique purs, sous leurs divers états; or j'ai trouvé, dans des expériences déjà publiées :

	Cal
$C^4H^4O^2$ liquide + 120 H^2O^2, à 23 degrés, dégage..	+ 3,6
$C^4H^4O^4$ liquide + 100 H^2O^2, à 14 degrés, dégage..	+ 0,3
$C^4H^4O^4$ solide absorbe, en fondant.............	— 2,5
$C^4H^4O^4$ liquide, en devenant gazeux, d'après Favre et Silbermann, absorbe....................	— 6,1

J'ai déterminé la chaleur de vaporisation de l'aldéhyde, à la température ordinaire,

Soit pour $C^4H^4O^2$	5,99 et 6,01
En moyenne	$6^{Cal},00$

On déduit de ces nombres :

	Cal
$C^4H^4O^2$ pur $+ O^2 = C^4H^4O^4$ liquide dégage...	$+70,1$
$C^4H^4O^2$ pur $+ O^2 = C^4H^4O^4$ solide........	$+67,6$
$C^4H^4O^2$ gaz $+ O^2 = C^4H^4O^4$ gaz	$+70,0$

valeurs voisines de celles que fournit la fixation du même poids d'oxygène sur l'oxyde de carbone ou l'hydrogène; car

C^2O^2 gaz $+ O^2 = C^2O^4$ gaz, dégage....	$+69^{Cal}$
H^2 gaz $+ O^2 = H^2O^2$ gaz »	$+59$

5. *Formation de l'aldéhyde : 1° depuis les éléments.* — Cette formation se déduit de celle de l'acide acétique :

$C^4 + H^4 + O^4 = C^4H^4O^4$ liquide dégage $+ 116^{Cal}$ (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 412); donc

C^4 (diamant) $+ H^4 + O^2 = C^4H^4O^2$ liq. dég. $+46^{Cal}$; gaz, $+40$.

Avec le carbone tiré du charbon de bois, on trouverait $+52$ et 46^{Cal}.

2° *Formation de l'aldéhyde avec l'éthylène :*

$$C^4H^4 + O^2 = C^4H^4O^2 \text{ gaz dégage } + 48^{Cal}.$$

C'est là une réaction directe que j'ai réalisée au moyen de l'acide chromique (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XIX, p. 428).

3° L'*alcool* décomposé par la chaleur rouge fournit de l'aldéhyde, en perdant de l'hydrogène, comme Liebig l'a montré. Cette réaction :

$C^4H^6O^2$ gaz $+ C^4H^4O^2$ gaz $+ H^2$, absorbe.. $- 24^{Cal}$ environ;

Dans la transformation classique de l'alcool en aldéhyde par oxydation, il y a, au contraire, dégagement de chaleur :

$C^4H^6O^2$ gaz $+ O^2 = C^4H^4O^2$ gaz $+ H^2O^2$ gaz dégagé. $+ 35^{Cal}$
Tous les corps liquides, sauf l'oxygène.......... $+ 41$

4° La formation de l'aldéhyde par réduction de l'*acide acétique* :

$C^4H^4O^4$ gaz $+ H^2 = C^4H^4O^2$ gaz $+ H^2O^2$ gaz, absorberait $- 11^{Cal}$;

aussi n'a-t-elle pas lieu par réaction directe.

6. *Chaleur de combustion* :

$C^4H^4O^2$ liq. $+ O^{10} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2$ liq ... $+ 280^{Cal}$
$C^4H^4O^2$ gaz $+ O^{10} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2$ gaz... $+ 266$

7. *Réactions principales* :

Hydrogène. — Formation de l'alcool (réaction indirecte) :

$C^4H^4O^2$ liq. $+ H^2 = C^4H^6O^2$ liquide .... $+ 28^{Cal}$;
$C^4H^4O^2$ gaz $+ H^2 = C^4H^6O^2$ gaz dégagé. $+ 24$;

réaction qui équivaut à peu près à la réduction réelle de l'aldéhyde par l'acide iodhydrique.

Oxygène. — Formation de l'acide acétique... $+ 70^{Cal}$.

Chlore et halogènes (état actuel de tous les composants) :

Chlorure acétique.

$C^4H^4O^2 + Cl^2 = C^4H^3ClO^2 + HCl$: $+ 39^{Cal},5$

Bromure acétique.

$C^4H^4O^4 + Br^2 = C^4H^3BrO^4 + HBr$: $+ 16^{Cal}$; Br^2 gaz : $+ 23^{Cal}$

Iodure acétique.

$C^4H^4O^4 + I^2 = C^4H^3IO^4 + HI$: $- 9^{Cal},8$; I^2 gaz : $- 0^{Cal},8$.

J'ai déjà remarqué que ces chiffres négatifs, pour les com-

posés iodés, répondent à l'impossibilité d'une formation directe.

Chaleur. — Décompositions pyrogénées (produites par une énergie étrangère aux affinités chimiques) :

$$C^4H^4O^2 \text{ gaz} = C^2H^4 + C^2O^2 \ldots\ldots \quad -\ 5^{Cal},5$$
$$C^4H^4O^2 \text{ gaz} = C^4H^2 + H^2O^2 \text{ gaz}.. \quad -45$$

APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR A L'ÉTUDE DES LIQUIDES VOLATILS

RELATIONS SIMPLES ENTRE LES CHALEURS LATENTES, LES POIDS ATOMIQUES ET LES TENSIONS DES VAPEURS;

PAR M. RAOUL PICTET.

Dans presque tous les ouvrages récents sur la Théorie mécanique de la chaleur, les auteurs consacrent les premiers chapitres aux équations générales des problèmes thermiques, c'est-à-dire au principe de l'équivalence, et au second principe, celui de l'égalité de rendement des cycles réversibles; puis ils appliquent directement les équations générales trouvées aux changements d'état des corps et aux phénomènes de calorimétrie qui s'y rattachent. Sadi Carnot, Clapeyron et depuis MM. Clausius, Dupré, Zeuner, Hirn, etc., etc., ont suivi sensiblement des marches analogues et ont été conduits à des résultats très-semblables. Cependant la solution physique des problèmes étudiés analytiquement est toujours obscure, elle ne peut se défaire du cortége confus d'équations qui voilent constamment une compréhension positive du résultat de l'analyse.

C'est en grande partie par suite d'un abus de formules, qui ne sont pas traduites en termes ordinaires, que les Traités de Physique restent muets sur les relations qui lient entre elles les diverses propriétés des liquides volatils.

C'est dans ce but que nous nous proposons de donner quelques lois représentant avec suffisamment d'exactitude les notions que l'on possède aujourd'hui sur cette question.

Établissons d'abord les facteurs principaux du problème physique :

On a un kilogramme de liquide quelconque, il est à la température t^o; à cette température on le fait passer de l'état liquide à l'état gazeux, il absorbe dans ce passage une quantité de chaleur représentée par λ calories, c'est la chaleur latente de volatilisation, et enfin le volume v du liquide devient V, volume de vapeurs. Pendant le passage de l'état liquide à l'état gazeux, la température t^o a été maintenue constante, et la tension des vapeurs P a été également constante.

Or, si l'on prend tous les liquides connus et qu'on leur fasse subir la même transformation à la même température t^o, on trouve pour chacun des valeurs numériques différentes de λ, P et V. Pour chaque liquide la tension maximum P, le volume V et la chaleur latente λ varient et les écarts peuvent être très-considérables.

On peut donc se demander si ces trois quantités λ, P et V sont des variables indépendantes, à déterminer *empiriquement* pour chaque liquide, ou bien si quelque relation permet de les exprimer les unes par les autres.

Dans son grand et splendide travail sur les tensions maxima des liquides volatils et leurs chaleurs latentes de volatilisation, M. Regnault n'a considéré la question qu'au point de vue expérimental et a donné des formules d'interpolation pour les tensions et pour les chaleurs latentes, sans chercher à établir aucun rapport théorique entre

ces deux facteurs. Ces formules d'interpolation sont souvent des plus complexes et ne laissent rien distinguer de général quand on compare les différents liquides entre eux. Cette longue relation de chiffres obtenus par des expériences précises nous servira de contrôle dans l'examen théorique qui va suivre.

Afin de mettre le problème sous une forme finie, bien déterminée et facile à saisir, supposons que l'on ait un réservoir A (*Pl. III, fig.* 1) dans lequel se trouve un liquide volatil quelconque. Une pompe B aspire les vapeurs qui se forment dans le réservoir A à une température t° constante et sous une pression P, et les refoule dans le récipient C à une température t' sous une pression P' constante. Le liquide volatil passera de l'état liquide à l'état gazeux dans le réservoir A, puis de l'état gazeux à l'état liquide dans le réservoir C; pour alimenter l'opération et finir le cycle, le liquide doit être ramené à sa température initiale et le conduit D permet au liquide accumulé en C de retourner dans le premier réservoir A : nous supposons pour cela $t' > t$ et par conséquent $P' > P$.

Ainsi, dans l'opération indiquée, on prend 1 kilogramme d'éther par exemple à $t^\circ = 0^\circ$, on aspire ses vapeurs sous la tension P_0, on les refoule en C à une température $t' = 20^\circ$ et sous une pression P'_{20}, puis on ramène 1 kilogramme d'éther liquide de la température 20 degrés à zéro par l'intermédiaire du tube D.

Ce cycle est complet puisque l'éther est revenu à 0° sous la pression initiale P_0, ce qui était son point de départ.

Nous pourrons par là calculer au moyen des chiffres et des Tables fournies par M. Regnault deux éléments essentiels du problème :

1° La chaleur soustraite en A par la volatilisation du liquide moins la chaleur rapportée par le retour du liquide de la température t' à t°;

2° Le travail dépensé par le fonctionnement de la pompe B pour obtenir la compression des vapeurs de la pression P_0 à P'_{20}.

Ces deux équations sont *complétement indépendantes l'une de l'autre* et donnent, l'une, une *quantité de calories*, l'autre une *quantité de kilogrammètres.*

Sous cette forme le problème n'a pas encore été posé et c'est cependant la méthode naturelle pour arriver à découvrir la liaison qui peut exister entre les quantités jusqu'ici supposées entièrement indépendantes et sans relation intime entre elles.

Pour faire le calcul, prenons les lettres suivantes avec leur désignation :

t° température du réfrigérant A;
t' température du condenseur C;
$\frac{1}{274}$ coefficient de dilatation des gaz;
P tension maximum des vapeurs à t°;
P' tension maximum des vapeurs à t'°;
T travail exécuté par la pompe B;
c chaleur spécifique du liquide;
δ densité des vapeurs à zéro, rapportée à l'air;
$1^{kg},293$ poids de 1 mètre cube d'air;
10333^{kg} = pression atmosphérique sur 1 mètre carré;
λ chaleur latente du liquide à t°.

Nous supposons dans le calcul que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac s'appliquent rigoureusement, ce qui n'est pas parfaitement exact pour toutes les vapeurs.

Nous faisons le calcul pour 1 kilogramme de liquide.

1° *Calcul du travail* T.

Le travail est produit par la compression des vapeurs à t° lorsqu'on les fait passer de la pression P à la pression

[redacted]

P'; en effectuant le calcul, on trouve pour T

$$(1) \qquad T^{kgm} = \frac{10333\,(274 + t^{o})\, l\left(\frac{P'}{P}\right)}{1,293\delta \times 274}.$$

L'expression $l\left(\frac{P'}{P}\right)$ représente le logarithme népérien du quotient des pressions, elle s'introduit dans cette formule par l'intégration du travail entre les limites P et P'.

2° *Calcul de la chaleur absorbée dans le réfrigérant* A.

Pour 1 kilogramme de liquide, nous aurons

$$(2) \qquad \lambda - c(t' - t) = \text{chaleur absorbée en calories.}$$

Nous remarquerons que ces deux équations n'ont aucune lettre commune; elles représentent deux ordres de faits totalement différents.

En effet, supposons que nous ayons deux liquides volatils ayant chacun même densité, mêmes tensions P et P', même chaleur spécifique c, mais ayant une cohésion double l'une de l'autre. Le travail interne de désagrégation de l'un sera double de celui de l'autre, et en conséquence la chaleur latente λ sera double de λ', puisque la chaleur latente n'est autre chose que celle qui est absorbée pour vaincre la cohésion des molécules liquides.

Dans cet exemple, la quantité T serait la même pour les deux liquides, mais la seconde formule donnerait pour $\lambda - c\,(t' - t)$ et $\lambda' - c\,(t' - t)$ des valeurs qui pourraient varier du simple au double.

Supposons en second lieu que ces deux liquides aient λ et λ' égales, P et P' égales, c égal, mais que $\delta' = 2\delta$.

La quantité de kilogrammètres exprimée par T et T'

sera

$$T = \frac{10333(274+t)\,l\left(\frac{P'}{P}\right)}{1,293\delta \times 274}, \quad T' = \frac{10333(274+t)\,l\left(\frac{P'}{P}\right)}{1,293 \times 2\delta \times 274},$$

en remplaçant, dans T, δ' par 2δ ; ainsi $T = 2T'$, tandis que la chaleur soustraite au réfrigérant A sera constante dans les deux cas.

Il peut se faire également que toutes ces quantités λ, c, P, P′, δ,... varient d'un liquide à l'autre, de telle sorte que les équations n'aient rien de général comme résultat théorique, et qu'il ne faille les appliquer que pour chaque liquide en particulier, en puisant les coefficients numériques chez des expérimentateurs dignes de confiance.

Ainsi, en ne faisant aucune hypothèse sur la constitution des liquides et des gaz, en acceptant *l'arbitraire* et *l'empirisme* en cette matière, nos deux équations restent *essentiellement indépendantes*.

C'est ici que se place une *hypothèse* (et nous appuyons sur ce mot, car c'est une pure et simple hypothèse) : *nous supposons que la cohésion des liquides soit constante pour tous*, nous admettons que la mobilité des molécules caractérisant cet état fluide corresponde à une attraction moléculaire ou atomique égale, c'est-à-dire que λ et λ' rapportées à deux molécules soient égales et constantes pour tous les liquides quelconques.

Cette première hypothèse nous fournit une relation entre les équations (1) et (2).

Nous ferons maintenant une seconde hypothèse : c'est que le cycle de Carnot s'applique aux liquides volatils et à leurs changements de volume quand ils se volatilisent, et qu'il établit le rapport entre le travail dépensé et la chaleur absorbée.

Ces deux hypothèses sont donc basées : la première sur une déduction reposant sur un état physique analogue des liquides, la seconde sur le principe d'égalité de rendement.

[redacted]

Si la seconde hypothèse ne se vérifiait pas, on pourrait accoupler deux cycles réversibles, celui de Carnot et celui fourni par un liquide volatil; la différence de ces deux cycles serait représentée par la transformation d'une certaine quantité de chaleur ambiante en travail mécanique.

En effet, le cycle de Carnot prouve que, lorsqu'on a une quantité de chaleur Q disponible à une température t' et t, on peut toujours transformer en travail une quantité

$$Q \frac{t'-t}{274+t'} \text{ calories.}$$

Dans le cycle représenté dans notre *fig.* 1, on dispose dans le condenseur d'une quantité de chaleur qui est au minimum de $Q = \lambda$ à une température t' : donc on pourra toujours en retirer une force motrice donnée par l'expression

$$T' = \lambda \frac{t'-t}{(274+t')} \times 433,5 \text{ (équivalent mécanique de la chaleur).}$$

Si cette quantité est supérieure à T tirée de notre équation (1), nous aurons évidemment un travail disponible qui sera exprimé par l'accouplement de ces deux cycles, soit $T' - T$, et qui sera soutiré aux sources de chaleur ambiantes.

Introduisons dans nos deux équations (1) et (2) nos deux hypothèses, nous aurons les relations suivantes :

Notre équation (2) peut être représentée par

$$\lambda - c(t'-t) = Q, \text{ chaleur absorbée en A.}$$

Calculons par le moyen du cycle de Carnot le travail que l'on doit dépenser pour soutirer une quantité de chaleur Q à la température t et la faire passer en t'; elle est donnée par l'expression

$$Q' - \frac{Q'(t'-t)}{274+t'} = \lambda - c(t'-t) = Q;$$

en réduisant cette équation et appelant E l'équivalent mécanique de la chaleur, on trouve

$$\frac{[\lambda - c(t' - t)]\,E\,(t' - t)}{274 + t} = \text{kilogrammètres nécessaires};$$

puis nous allons égaler ce travail obtenu par le cycle de Carnot avec celui que nous avons trouvé pour le cycle d'un liquide volatil; on en tire la relation principale suivante :

$$(3) \qquad \frac{10333\,(274 + t)\,l\left(\frac{P'}{P}\right)}{1{,}293\delta \times 274} = \frac{[\lambda - c(t' - t)]\,E\,(t' - t)}{274 + t}.$$

Nous dégageons de cette équation (3) la valeur de $\lambda - c\,(t' - t)$ et nous avons comme formule générale correspondant à notre hypothèse

$$(4) \qquad \lambda - c\,(t' - t) = \frac{10333\,(274 + t)^2\,l\left(\frac{P'}{P}\right)}{1{,}293\delta E \times 274\,(t' - t)}.$$

Si notre hypothèse est juste, si elle répond aux conditions physiques du problème, elle doit se vérifier pour tous les liquides et pour toutes les températures.

Il nous faut prendre un liquide quelconque, choisir deux températures arbitrairement t et t', chercher dans les Tables de M. Regnault les pressions P et P' correspondant aux températures t et t' et vérifier que l'équation (4) est constamment exacte. Si les résultats ne confirment point nos prévisions, c'est que l'hypothèse est mal fondée et que le cycle de Carnot ne s'applique pas aux liquides volatils.

Première vérification.

Prenons, par exemple, l'eau qui a été étudiée avec tant de soins par M. Regnault et vérifions l'équation pour les

[redacted]

températures $t = 100°$ et $t' = 110°$; les constantes sont

$$P = 760, \quad P' = 1075,37, \quad \delta = 0,625, \quad c = 1,$$

$$E = 433,5, \quad \frac{P'}{P} = 1,41496,$$

$$\gamma - c\,(t' - t) = \frac{10333\,(374)^2\,l\,(1,41496)}{1,293 \times 0,625 \times 433,5 \times 10 \times 274}.$$

Voicī le calcul *in extenso,* comme exemple d'un cas particulier :

$$\log 1,41496 = 0,1507400,$$

log 0,1507400	$= \bar{1},1782285$	log 1,293	$= 0,1115985$
$\frac{1}{m}$	$= 0,3622157$	0,625	$= \bar{1},7958800$
		433,5	$= 2,6369891$
10333	$= 4,0142264$	274	$= 2,4377506$
374	$= 2,5728716$	10	$= 1,0000000$
id.	$= 2,5728716$		
log numér.	8,7004138		5,9822182
log dénom.	5,9822182		
	2,7181956	log 522,63.	

Nous avons

$$\lambda - 10 = 522,63,$$

d'où

$$\lambda = 532,63.$$

En cherchant dans les Tables de M. Regnault, on trouve que λ, pour la température de 100 degrés, est égale à 536 calories.

La différence n'est que de 3 calories, soit sensiblement $\frac{1}{200}$ de la valeur réelle.

Ce résultat vient donc confirmer notre hypothèse et la justifier.

L'équation (4) diffère essentiellement de celles qui ont été proposées par MM. Clapeyron, Clausius, Zeuner, etc., par le terme $c\,(t' - t)$ qui a été complétement négligé dans l'analyse des problèmes relatifs à la recherche des chaleurs latentes.

Avant d'exposer le tableau général des résultats auxquels conduit cette méthode de calcul, simplifions l'équation (4) par la recherche de la chaleur latente des liquides au point d'ébullition.

Pour la température d'ébullition, la pression P devient la même pour tous les liquides et, en faisant converger t' vers t, P' se rapprochera infiniment de P : ainsi $t' - t$ converge vers zéro et la fraction $\frac{l\left(\frac{P'}{P}\right)}{t'-t}$ devient la dérivée du logarithme de la pression par rapport aux températures.

L'équation (4) peut alors s'écrire

$$\lambda = \frac{10333\,(274+t)^2}{1,293\,\delta\,E \times 274} \times \text{dérivée de } \frac{l\left(\frac{P'}{P}\right)}{t'-t}.$$

Pour avoir cette dérivée, différentions les équations des pressions exprimées en fonction des températures dans le voisinage immédiat du point d'ébullition. Dans la *fig.* 2, *Pl. III* (¹), nous avons représenté l'ensemble des courbes fournies par M. Regnault, les abscisses sont comptées de 5 en 5 degrés en dessus et en dessous de la température de l'ébullition et les ordonnées sont les pressions correspondantes. Cette courbe graphique montre clairement le résultat de cette différentiation : c'est qu'on arrive à une dérivée qui est sensiblement une *constante* par une fonction simple de la température absolue pour tous les liquides. La courbe s'élargit légèrement en dessus et en dessous de la pression 760 millimètres, mais dans le voisinage immédiat de cette pression, la même courbe représente très-exactement tous les liquides.

Dans le tableau suivant, nous mettons le nom des li-

(¹) Dans la *fig.* 2, la droite AB des abscisses ou des températures devrait couper l'axe des Y ou des pressions au point o. Pour la figure, nous la faisons passer au point 300, ce qui ne change rien à la courbe.

quides volatils dans la première colonne, dans la deuxième la température du point d'ébullition, dans la troisième les chaleurs latentes calculées et dans la quatrième les chaleurs latentes observées par M. Regnault et inscrites dans son ouvrage. Pour les liquides très-volatils, la dérivée augmente d'une manière sensible, ainsi qu'on peut le voir. Nous ne donnons ici que quelques liquides seulement du tableau général :

Noms des liquides.	Températures.	λ calculées.	λ observées.	Dérivées.
Eau	100°	533,9	536	0,0346
Alcool	78,21	210	214,05	0,0325
Sulfure de carbone	46	84	83,54	0,03189
Éther sulfurique	35	90,12	89,76	0,03563
Chloroforme	60	60,73	61	0,03337
Benzine	80	92,9	92,26	0,03000
Éther chlorhydrique	10	92,8	92,1	0,03779
Essence de térébenthine	155	65,6	68	0,0261
Mercure	350	71,6	77	0,02049
Acide sulfureux	— 10	94,2	94,5	0,04374

Il est facile de voir la coïncidence parfaite qui existe entre les résultats de notre hypothèse et ceux fournis par l'expérience. Les écarts sont très-faibles et s'expliquent facilement par les anomalies de la loi de Mariotte et les erreurs d'observation, dont il n'a pas été tenu compte dans nos équations.

La colonne des dérivées nous montre que la valeur de $\dfrac{l\left(\dfrac{P'}{P}\right)}{t'-t}$ pour $P = 760$ et $t' = t$ croît avec le pouvoir volatil des liquides; nous pouvons assez exactement représenter les valeurs de cette dérivée par

$$(5) \qquad D\,\frac{l\left(\dfrac{P'}{P}\right)}{t'-t} = K\,\frac{274}{274+t}.$$

Appliquant cette formule (5) aux liquides mentionnés dans le tableau précédent, nous avons :

Noms des liquides.	Températures.	Dérivées.	Valeurs de K.
Eau	100°	0,0346	0,045
Alcool	78,21	0,0325	0,042
Sulfure de carbone	46	0,03189	0,039
Éther sulfurique	35	0,03563	0,040
Chloroforme	60	0,03337	0,040
Benzine	80	0,03000	0,040
Éther chlorhydrique	10	0,03779	0,040
Essence de térébenthine	155	0,0261	0,040
Mercure	350	0,02049	0,044
Acide sulfureux	10	0,04374	0,041

Ainsi le facteur $\frac{274+t}{274}$, multipliant la dérivée des pressions par rapport aux températures, donne une quantité constante 0,041 ou très-approchée.

Pour des liquides aussi différents que le mercure et l'acide sulfureux, la différence n'est que de 0,003 ou moins de $\frac{1}{15}$ d'écart.

Après avoir vérifié notre hypothèse relative au cycle de Carnot et à celui des liquides volatils, revenons à notre hypothèse relative à la cohésion des liquides.

Nous supposons que la *cohésion atomique est constante* pour tous les corps affectant l'état liquide.

Appelons α le poids d'un atome liquide et F la cohésion qui lie cet atome à ceux qui l'entourent.

Soit également P la pression à la température t°.

Choisissons pour tous les liquides une pression

$$P = \text{const.} = 760^{mm};$$

elle correspond au point d'ébullition.

Puisque la pression extérieure exercée par les vapeurs sur le liquide est constante, *l'effort de la chaleur et son*

[redacted]

travail de désagrégation sont représentés exactement par la chaleur latente interne à cette température. Or, si la force est F, agissant d'après une loi quelconque suivant un espace égal pour tous les liquides, le travail de désagrégation pour séparer à l'état gazeux un atome de liquide sera $F k = \text{const.}$

Le nombre des atomes contenus dans un poids 1 est $\frac{1}{\alpha}$; mais il faut prendre α pour la température t, c'est-à-dire la densité de l'atome variable suivant la température du point d'ébullition.

Intégrant le travail élémentaire pour un poids de 1 kilogramme, la somme doit représenter la chaleur latente interne du liquide à la température t°, et l'on a l'équation fondamentale

$$(6) \qquad \lambda = \frac{K(274 \times t)}{\alpha \times 274},$$

d'où l'on déduit

$$(7) \qquad \frac{274\,\alpha\lambda}{274 + t} = K;$$

et faisant disparaître le facteur constant 274 pour tous les liquides, on arrive à

$$(8) \qquad \frac{\alpha\lambda}{274 + t} = K,$$

équation liant le poids atomique avec la température et la chaleur latente interne.

Avant de faire la vérification numérique, nous remarquerons que la chaleur latente externe est sensiblement proportionnelle à α, de sorte que l'équation (8) doit se rapporter avec assez d'exactitude soit à la chaleur latente totale, soit à la chaleur latente interne seule; dans le tableau suivant, nous donnons les produits du poids atomique par les deux chaleurs latentes :

Liquides.	Chaleurs latentes totales.	Températures.	Poids atomiq.	Chaleurs lat. externes.	Chaleurs totales par poids atomiq.	Chaleurs int. par poids atomiq.
Eau.........	536	100°	9	40	12,50	11,8
Chloroforme..	61	60	59	5,31	10,80	10,00
Sulf. de carb..	83,54	46	38	8,18	10,00	9,70
Éther sulf....	89,76	35	37	8,15	10,7	10,05
Ess. de téréb.	68,8	155	68	6,14	11,8	10,90
Mercure.....	77,5	350	100	6,06	11,9	10,21
Acétone.....	130	55	29	11,044	11,45	10,48
Benzine.... .	92,26	80	39	8,838	10,17	9,98
Esprit-de-bois.	264	67	16	20,48	12,35	11,3
Éther chlor...	92,1	10	32	8,58	10,37	9,65
Alcool.......	210	78,2	23	14,9	12,5	11,51
Acide sulf....	94,56	— 10	32	8,65	11,2	10,41

Ce tableau nous montre, par les nombres contenus dans les deux dernières colonnes, que les liquides ont tous la même cohésion, et que notre hypothèse est vraie. Ces comparaisons permettront peut-être d'arriver à calculer en fractions de millimètre le diamètre réel des atomes; en effet, la cohésion et la pression exercée sur le liquide sont les seules forces qui luttent contre l'action désagrégeante de la chaleur; en faisant varier la température, on a deux équations numériques qui seraient parfaitement définies si l'on connaissait la loi des attractions en fonctions des distances des particules attirantes, et la répartition de la pression extérieure sur chaque atome. Je compte reprendre cette question dans une publication prochaine.

Le résultat de cette vérification numérique nous permet d'établir une autre relation entre les chaleurs latentes et les poids atomiques.

Puisque la cohésion est constante pour tous les liquides, que représentent les différences observées par M. Regnault dans les chaleurs latentes internes aux diverses tempéra-

[redacted]

tures? Elles ne sont que l'expression du travail dépensé pour séparer les atomes constituants du liquide de la température t à t'. Si nous admettons que les températures soient proportionnelles aux amplitudes des écarts des atomes entre eux, appelant F l'attraction de deux atomes pour une distance de 1 degré, $\frac{F}{x^m}$ = l'attraction pour une température x, et l'intégrale du travail nécessaire pour élever la température du liquide de t en t' sera $F\int_t^{t'}\frac{dx}{x^m}$, il faut répéter ce travail élémentaire pour chaque atome du liquide et, rapportant le travail au kilogramme, on aura

$\frac{1}{\alpha}\int_t^{t'}\frac{dx}{x^m}$ = travail dépensé pour élever la température du liquide de t en t'.

Divisant cette quantité par l'équivalent mécanique 433,5, on devra obtenir les différences des chaleurs latentes internes : de là l'équation

(9) $\frac{F}{433,5}\int_t^{t'}\frac{dx}{x^m}$ = différence des chaleurs latentes internes;

mais nous avons démontré que pour tous les liquides la cohésion est la même; donc le facteur $\frac{F}{433,5}\int_t^{t'}\frac{dx}{x^m} = K$ pour tous les liquides, et l'équation (9) se simplifie en celle-ci :

(10) différence des chaleurs internes $= K\alpha$.

Nous concluons de cette équation (10) que pour deux mêmes températures t et t', prises arbitrairement, *la différence des chaleurs latentes internes multipliées par le poids atomique est un nombre constant pour tous les liquides.*

Voici un relevé de quelques vérifications numériques, prises avec trois écarts considérables de température 100 et 110 degrés, ensuite 100 et 150 degrés, puis 50 et 150 degrés.

Liquides.	Chaleurs latentes int. à 100°.	Chaleurs latentes int. à 100°.	Diff.	Poids atom. du liquide.	Produit.
	c	c	c		
Eau..............	496,29	488,36	7,93	9	71,37
Alcool...........	183,60	177,21	6,39	11	70,29
Chloroforme.......	51,03	49,86	1,17	59	69,03
Chlorure de carbone.	39,64	38,53	2,11	65	72,15
Sulfure de carbone..	67,33	65,34	1,99	38	75,62
	Chaleurs latentes int. à 100°.	Chaleurs latentes int. à 150°.			
Eau.............	496,29	456,70	39,59	9	356,31
Alcool............	183,60	154,09	29,51	11	324,61
Chloroforme.......	51,03	45,12	5,91	59	348,69
Chlorure de carbone.	39,64	33,76	5,88	65	382,20
Sulfure de carbone..	67,33	56,61	10,72	38	407,36
	Chaleurs latentes int. à 50°.	Chaleurs latentes int. à 150°.			
Eau..............	536,12	456,70	79,42	9	714,70
Alcool.......... ..	218,75	154,09	64,66	11	811,06
Chloroforme.......	56,75	45,12	11,63	59	686,17
Chlorure de carbone.	44,64	33,76	10,88	65	707,20
Sulfure de carbone..	76,07	56,61	19,46	38	739,48

De toutes les déterminations expérimentales, celles des chaleurs latentes internes sont les plus délicates en calorimétrie; aussi ne pouvons-nous exiger un accord plus complet entre la théorie et l'expérience dans des limites de températures aussi écartées; l'accord est suffisant pour justifier notre loi relative aux chaleurs latentes internes.

chaleurs latentes de tous les liquides sont des multiples des chaleurs spécifiques.

Dans une publication prochaine, nous développerons plus complétement ces questions, dont ces quelques lignes ne sont qu'un abrégé succinct.

INFLUENCE DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LA RESPIRATION DES ANIMAUX;

Par M. F.-M. RAOULT,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

Mémoire soumis à l'Académie des Sciences.

Les beaux travaux de M. H. Deville et de M. Berthelot ont établi que, dans bien des cas, les actions chimiques sont incomplètes et limitées par la présence des produits formés. J'ai pensé que ce principe nouveau de Statique chimique devait s'appliquer aux réactions qui se produisent dans l'économie animale. En particulier, j'ai pensé qu'entre l'oxygène, la matière organique et l'acide carbonique dissous dans le sang, il devait s'établir une sorte d'équilibre analogue à celui qui existe entre un acide, un alcool et l'éther produit; et que, de même que la présence de l'éther limite l'action de l'acide sur l'alcool, la présence de l'acide carbonique dans le sang devait limiter l'action de l'oxygène sur la matière organique. S'il en était réellement ainsi, la tension de l'oxygène dans l'air inspiré restant la même, l'hématose devrait se ralentir à mesure que la tension de l'acide carbonique y deviendrait plus grande. Or c'est en effet ce que j'ai observé dans des expériences, déjà assez nombreuses, faites en vue de vérifier cette conjecture.

Mes expériences ont eu lieu sur des lapins. Le museau de l'animal, rasé et enveloppé d'un lut farineux, est engagé et maintenu dans une sorte d'entonnoir en caoutchouc (*fig.* 1, *Pl. III*). La douille de cet entonnoir communique, au moyen d'un tube T, avec deux gazomètres à cloche A et A′, pareils et destinés, l'un à fournir l'air pour la respiration, l'autre à recueillir les gaz expirés. Ces gazomètres, d'un volume de 200 litres chacun, sont en zinc et divisés en parties égales; ils sont munis de manomètres à eau M, M′, ce qui permet d'y maintenir une pression très-voisine de la pression atmosphérique, mais toujours un peu moindre en A qu'en A′. L'eau qu'ils renferment est recouverte d'une couche d'huile d'olive, ce qui empêche la rapide altération du mélange gazeux et lui assure une composition invariable pendant deux heures. Entre l'animal et chaque gazomètre se trouve une soupape hydraulique à huile C, C′, et un flacon tubulé B, B′, de 500 centimètres cubes, plein d'air. Les soupapes hydrauliques sont construites comme l'indique la *fig.* 2, *Pl. III*. Le tube H, qui amène l'air, ne fait que toucher la surface de l'huile, en sorte que l'air pénètre sans effort dans le *flacon-soupape* aussitôt que la pression y devient un peu plus faible qu'à l'extérieur. L'air, une fois entré dans le flacon-soupape, ne peut plus ressortir par le tube H, parce que l'huile s'y élève dès que la pression est plus forte au dedans qu'au dehors. Ces soupapes hydrauliques fonctionnent parfaitement; on les voit livrer passage à l'air alternativement et seulement quand l'animal fait une inspiration ou une expiration, et cela fournit un moyen commode pour compter, même à distance, le nombre d'inspirations par minute.

Quant aux flacons tubulés B et B′, que l'air est obligé de traverser avant d'arriver du gazomètre A à l'animal et de l'animal au gazomètre A′, ils se trouvent, à la fin de chaque expérience, remplis, l'un de l'air *inspiré*, l'autre de l'air *expiré* dans les dernières minutes; et c'est l'ana-

lyse de leur contenu qui fait connaître la composition de l'un et de l'autre. La disposition de ces flacons est représentée dans la *fig.* 3, *Pl. III* (qui montre comment on fait passer leur contenu dans la burette eudiométrique E où se fait l'analyse des gaz. Ils sont surmontés d'un entonnoir à robinet contenant du mercure et munis de deux gros tubes, l'un *a* pour l'entrée, l'autre *b* pour la sortie des gaz.

Lorsque l'animal a respiré pendant une heure et demie et que l'on veut mettre fin à l'expérience, on fait pénétrer dans les flacons B et B′ assez de mercure pour submerger l'orifice inférieur du tube *a*, et, au moyen d'une pince à ressort, on bouche le tube en caoutchouc C qui fait suite au tube *b*. Le gaz contenu dans les flacons ainsi fermés peut s'y conserver vingt-quatre heures sans altération appréciable.

L'analyse des gaz se fait dans la *burette eudiométrique* E (*fig.* 3, *Pl. III*), que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie des Sciences, le 10 avril 1876. Pour y introduire le gaz du flacon collecteur B, on fait communiquer le tube en caoutchouc C avec un tube coudé *t* presque capillaire, dont l'extrémité, enveloppée d'un bout de tube de caoutchouc *c*, peut s'engager à frottement dans la douille de l'entonnoir cylindrique qui surmonte la burette E. On ouvre le robinet de l'entonnoir du flacon collecteur B; du mercure pénètre dans ce flacon et du gaz s'en échappe. Lorsque le tube de dégagement a été bien lavé avec le gaz à analyser, on engage l'extrémité du tube *t* dans la douille de l'entonnoir de la burette E contenant du mercure. On ouvre le robinet inférieur de la burette; le mercure qu'elle renferme s'écoule peu à peu et est remplacé par le mélange gazeux du flacon collecteur. L'air extérieur ne peut y pénétrer par des fissures inaperçues, car on a soin d'entretenir dans le flacon collecteur une pression supérieure à l'atmosphère. L'analyse du gaz se fait au moyen de la potasse et de l'acide pyrogallique, en suivant de point en point les indi-

cations de ma Note du 10 avril. Le résidu est considéré comme étant de l'azote. Pour plus d'exactitude, on a toujours soin, avant d'établir l'équilibre de pression entre l'intérieur et le dehors, de ramener le gaz à la même température; on y arrive aisément en plongeant l'instrument, pendant quelques minutes, dans une auge pleine d'eau.

On ne fait jamais moins de deux analyses du même mélange gazeux et presque toujours ces deux analyses donnent des résultats identiques.

A chaque expérience, on détermine le volume et la composition du gaz inspiré et du gaz expiré; on note le nombre d'inspirations de l'animal par minute et la durée de l'expérience. On a ainsi tous les éléments nécessaires pour calculer les quantités d'acide carbonique produit et d'oxygène consommé en *une heure*.

Mes premières expériences ne duraient qu'une demi-heure; mais les résultats étaient trop irréguliers pour qu'on en pût rien conclure de certain. J'ai compris alors que les irrégularités provenaient de ce que les expériences ne duraient pas assez longtemps pour permettre aux animaux de se mettre en équilibre avec les influences nouvelles où ils étaient placés; et dès lors je les ai prolongées pendant une heure et demie. Il ne m'a pas été possible de les prolonger davantage, à cause de la capacité malheureusement trop limitée des gazomètres. Cette durée, cependant, a été suffisante pour faire disparaître bon nombre des irrégularités constatées d'abord et pour permettre au fait principal de se manifester.

Les douze expériences dont je vais rapporter les résultats ont été faites sur deux jeunes lapins : l'un A, mâle, du poids de 1650 grammes, et l'autre B, femelle, du poids de 2150 grammes. Ils habitaient la même cabane et étaient nourris avec du pain et des carottes. Ils étaient mis en expérience le même jour, à des moments rapprochés et immédiatement au sortir de la niche. On commençait par

[redacted]

faire, sur l'un d'eux, une expérience avec un mélange gazeux d'azote, de 21 pour 100 d'oxygène à peu près, et d'acide carbonique en proportion variable. Cette expérience terminée, on faisait immédiatement respirer de l'air pur à l'autre lapin, dans le même appareil. A chaque séance nouvelle, on avait soin d'intervertir les rôles des lapins; de sorte que le même animal, dans deux expériences consécutives, respirait une fois de l'air pur et une fois de l'air contenant de l'acide carbonique. On ne faisait sur chaque lapin qu'une expérience par jour. Après une journée d'expériences, il y avait toujours au moins une journée de repos.

Les expériences ont toutes duré une heure et demie, et c'est au dernier quart d'heure de chacune d'elles que se rapportent les chiffres consignés dans les tableaux suivants. Pour faciliter l'interprétation des résultats, je rapporte en deux séries séparées les *six* expériences faites avec de l'air pur et les *six* faites avec de l'air contenant de l'acide carbonique.

Respiration de l'air atmosphérique

(exempt d'acide carbonique).

LAPIN en expérience.	COMPOSITION DE 100 VOLUMES d'air inspiré.			COMPOSITION DE 100 VOLUMES d'air expiré.			AC. CARBONIQUE produit pour 100 litres d'air respiré.	OXYGÈNE consommé pour 100 litres d'air respiré.	NOMBRE d'inspirations en 1 minute.	VOLUME D'AIR inspiré en 1 heure.	VOLUME D'AIR expiré en 1 heure.	VOLUME de CO^2 produit en 1 heure.	VOLUME d'oxygène consommé en 1 heure.
	Az.	O.	CO^2.	Az.	O.	CO^2.	lit	lit		lit	lit	lit	lit
A........	79,2	20,8	néant	78,8	17,8	3,4	3,4	3,0	70	72,0	72,3	2,40	2,10
B........	id.	id.	id.	79,9	18,2	1,9	1,9	2,6	59	70,9	70,1	1,30	2,00
A........	id.	id.	id.	79,9	18,2	1,9	1,9	2,6	62	66,9	66,3	1,26	1,90
B........	id.	id.	id.	80,1	18,1	1,8	1,8	2,7	59	78,4	77,5	1,44	2,30
A........	id.	id.	id.	79,7	18,4	1,9	1,9	2,4	60	66,0	65,6	1,25	1,68
B........	id.	id.	id.	79,7	18,3	2,0	2,0	2,5	61	72,1	71,8	1,44	1,87
Moyenne.	79,2	20,8	néant	79,7	18,0	2,3	2,3	2,8	62	71,1	70,6	1,515	1,975

OBSERVATION : Le poids moyen des lapins étant de 1kg,900, le volume d'acide carbonique produit par kilogramme et par heure est $\frac{1,515}{1,900}$ = 0lit,797.

Le volume d'oxygène consommé par kilogramme et par heure est $\frac{1,975}{1,900}$ = 1lit,04. — Regnault et Reiset donnent pour cette même quantité 0lit,603. — La différence tient, sans doute, à ce que ces savants ont expérimenté avec des lapins adultes, pesant environ 4 kilogrammes, et respirant moins activement que les jeunes.

[redacted]

Composition de 100 litres d'air inspiré			Pour 100 lit. d'air inspiré	
Azote.	Oxygène.	Acide carbonique.	CO^2 produit. lit	Oxygène consommé. lit
79,2	20,8	nul	2,3	2,8
67,1	20,8	12,1	0,9	1,1

Si donc le volume d'air respiré en une heure était le même dans tous les cas, ces résultats suffiraient pour montrer que l'*hématose* est ralentie par la présence d'une quantité anormale d'acide carbonique dans l'air et, par suite, dans le sang. Mais, en attendant que des expériences de très-longue durée aient démontré qu'il en est ainsi, nous sommes obligé de nous en tenir à nos observations, qui démontrent que le volume d'air inspiré dans l'unité de temps varie. L'animal qui respire un air chargé d'acide carbonique augmente l'amplitude de ses inspirations et parvient à respirer 97 litres d'air à l'heure, chiffre notablement supérieur à la quantité normale, qui est de 71 litres. Il corrige de la sorte une partie de l'influence nuisible de l'acide carbonique. Malgré cela, cette influence se fait encore sentir d'une manière bien évidente, ainsi que le montrent les moyennes relatives aux quantités de gaz consommé ou produit en une heure et que je rappelle ici :

Composition du mélange inspiré.				
Azote.	Oxygène.	Acide carbonique.	Acide carbonique produit en une heure. lit	Oxygène consommé en une heure. lit
79,2	20,8	nul	1,515	1,975
67,1	20,8	12,1	0,918	1,008

Donc la présence de l'acide carbonique dans l'air inspiré a pour effet de diminuer la quantité d'acide carbonique produit et surtout la quantité d'oxygène consommé en une heure. En d'autres termes, *la présence de l'acide*

carbonique dans l'air inspiré est un obstacle à l'hématose.

J'essayerai de vérifier, de préciser davantage ce résultat et de le généraliser par des expériences de longue durée. Je m'occupe actuellement d'installer les appareils nécessaires.

LÉGENDE DE LA FIGURE 1, PLANCHE III.

A gazomètre d'alimentation.

A′ gazomètre collecteur.

MM′ manomètres.

PP′ poids réglés pour produire dans les gazomètres une pression voisine de la pression atmosphérique, mais toujours moindre en A qu'en A′.

BB′ flacons tubulés, surmontés d'un entonnoir, et devant fournir les gaz pour l'analyse.

CC′ soupapes hydrauliques.

L lapin portant sa muselière.

Nota. — Le mouvement du gaz a lieu dans le sens de la flèche, et ne se produit qu'autant que le lapin respire.

CRITIQUE EXPÉRIMENTALE SUR LA FORMATION DU SUCRE DANS LE SANG OU SUR LA FONCTION DE LA GLYCÉMIE PHYSIOLOGIQUE;

Par M. Claude BERNARD.

CHAPITRE PREMIER.

GLYCÉMIE PHYSIOLOGIQUE.

§ I. — Historique.

Je me propose dans ce travail d'étudier le phénomène de la glycémie physiologique et de montrer que, chez l'homme et les animaux, le sucre est un élément constant du fluide sanguin.

Je prouverai en outre que ce principe sucré se détruit et se régénère incessamment dans le sang au moyen d'une véritable fonction physiologique réglée par le système nerveux. La démonstration de la glycémie, ainsi comprise, exige à la fois une exposition claire des faits nouveaux et une critique précise des faits anciens.

Je ne reviendrai pas sur les développements historiques que j'ai donnés ailleurs ([1]) relativement à la glycémie ou présence du sucre dans le sang. Je me bornerai à rappeler que j'ai dû considérer trois phases successives dans l'examen de cette question : 1° celle de la *glycémie pathologique;* 2° celle de la *glycémie alimentaire;* 3° celle de la *glycémie physiologique.*

C'est en effet à titre de produit pathologique qu'on a d'abord signalé la présence du sucre dans le sang de l'homme. Après que le célèbre médecin anglais, Willis, eut, il y a deux siècles (1674) ([2]), attiré l'attention des pathologistes sur la qualité sucrée des urines des diabétiques, on a voulu remonter à la cause de cette altération des urines et l'on eut l'idée que le sang des malades diabétiques pourrait bien lui-même être sucré. C'est le professeur Dobson, de Westminster, qui paraît, le premier, en 1775 ([3]), avoir eu la pensée de faire cette recherche, et, depuis lui jusqu'à nos jours, la présence du sucre dans le sang des diabétiques a été une question débattue parmi les médecins et les chimistes.

Pour expliquer la présence de cette matière sucrée du sang, on crut d'abord qu'elle apparaissait pathologiquement dans l'organisme sous l'influence d'un état morbide

---

([1]) Voir *Revue scientifique,* 28 novembre et 5 décembre 1874.

([2]) Th. Willis, *Pharmateuceæ rationalis sive diatriba de medicamentorum operationibus in humano corpore.* Oxford, 1674 (*Opera omnia*); Amstelodami, 1682, t. II, p. 64.

([3]) Dobson (Mathew), *Experiments and observations on the urine in a diabetes* (*Med. obs. by a Society of physicians in London,* 1775, p. 298).

soit du sang, soit du rein, soit de l'appareil intestinal. Rollo [1], Nicolas et Guedeville [2], qui développèrent particulièrement cette dernière théorie, supposèrent que le sucre était formé par suite d'une « maladie de l'estomac ayant pour conséquence un défaut d'animalisation alimentaire avec consomption entretenue par une déviation spasmodique et continuelle des sucs nutritifs non animalisés sur l'organe urinaire [3] ». Telles sont les vues médicales les plus connues qui ont régné dans cette période, que j'appelle la période de la *glycémie pathologique*.

La Physiologie vint apprendre ensuite qu'à l'état de santé la digestion naturelle des aliments féculents donne naissance dans l'intestin à de la matière sucrée qui est absorbée avec le chyle et déversée dans le sang. Tiedemann et Gmelin signalèrent les premiers ce fait dans leurs recherches sur la digestion, publiées en 1827 [4].

Après cette découverte, il fallut bien renoncer à considérer la matière sucrée comme un produit nécessaire de la maladie et admettre la possibilité du passage normal du sucre alimentaire dans le sang. On était dès lors en droit de se demander si l'alimentation sucrée ou féculente n'amenait pas la présence du sucre dans le sang non-seulement chez les diabétiques, mais aussi chez l'homme et les animaux en état de santé. En 1837, un pharmacien de Glascow, Mac-Gregor [5], annonça avoir trouvé des traces de sucre

---

(1) *Cases of diabetes mellitus to wich are added a general view of the disease*, etc. London, 1797; *Traité du diabète sucré, des affections gastriques et des maladies qui en dépendent*, par J. Rollo, traduit de l'anglais par le citoyen Alyon. Paris, an VI (1799).

(2) *Recherches et expériences médicales et chimiques sur le diabète sucré ou la phthisurie sucrée*. Paris, 1803.

(3) Voir ROLLO, NICOLAS et GUEDEVILLE (*op. cit.*).

(4) *Recherches expérimentales, physiologiques et chimiques sur la digestion*, t. I, p. 199 et suivantes. — Traduction de Jourdan. Paris, 1827.

(5) MAC-GREGOR, *An experimental inquiry into the comparative state of*

dans le sang d'un homme bien portant nourri de végétaux. Plus tard, en 1846, Magendie ([1]) publia une Note sur le passage normal du sucre dans le sang chez les animaux nourris avec des matières féculentes ou sucrées. C'est par tous ces faits que se trouve caractérisée la seconde période de la question à laquelle j'applique le nom de *période de la glycémie alimentaire*, parce que la présence du sucre dans le sang était regardée comme entièrement subordonnée à la nature de l'alimentation et considérée comme un simple passage dans la circulation du sucre formé accidentellement dans l'intestin sous l'influence d'une digestion régulière des matières amylacées et sucrées.

En 1848, ainsi qu'on le sait déjà, je découvris la fonction glycogénique du foie, et je vins montrer que la glycémie ou la présence du sucre dans le sang qui s'y rattache est complétement indépendante de l'état pathologique et de la nature de l'alimentation. C'est pourquoi j'ai caractérisé cette troisième et dernière période de la question en la désignant sous le nom de période de la *glycémie physiologique,* voulant bien indiquer par là qu'au lieu d'être un phénomène anormal ou accidentel, la glycémie ou la présence du sucre dans le sang se ramène à une véritable fonction physiologique.

Je me propose, en effet, ainsi que je l'ai annoncé en commençant, de démontrer ici que le sucre est un principe constitutif normal et permanent du sang, qu'il prend naissance dans l'organisme et s'y détruit, au même titre que tous les autres éléments organiques du fluide sanguin qui ont de même leur origine et leur fin dans les mutations nutritives incessantes des organes; mais j'ai ajouté que,

---

urea in healthy and diseased urine, and the sout of formation of sugar in diabetes mellitus (London, *Medical Gazette*, 1837, vol. XX, p. 221 et 268).

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 187.

pour établir scientifiquement la glycémie physiologique, il ne fallait pas seulement apporter des faits et des expériences incontestables, il fallait encore, à l'aide de connaissances nouvelles, faire la critique des faits et des opinions antérieures, de manière à les réduire et à les comprendre dans les derniers résultats obtenus. Ce travail de critique expérimentale est aujourd'hui absolument nécessaire aux progrès de la science physiologique. Je vais donc l'entreprendre pour la glycémie en suivant les différentes phases que la question a parcourues et en essayant de montrer que les résultats nouveaux que je ferai connaître expliquent ou suppriment de la science, comme n'ayant plus de raison d'y être conservées, toutes les recherches contradictoires faites avant moi sur le même sujet.

Les médecins et les chimistes qui ont recherché la présence du sucre dans le sang se sont divisés en plusieurs camps : les uns, tels que Dobson, Rollo, Ambrosiani [1], Mac-Gregor admirent la présence du sucre dans le sang des diabétiques; les autres, tels que Nicolas et Guedeville, Vauquelin et Ségalas [2], Henry et Soubeiran [3] la nièrent; enfin un troisième groupe d'observateurs, tels que Wollaston [4], Bouchardat [5] avancèrent que la présence du sucre dans le sang des diabétiques n'est pas une chose constante. Que penser de ces opinions diverses et même opposées? Faut-il les admettre toutes comme étant fondées sur l'observation de faits réellement contradictoires? Certainement non; car les phénomènes de la nature par eux-mêmes ne sauraient jamais être en contradiction : ce sont les

---

(1) Ambrosiani, *Annal. universal. de Med.* Milano, 1835.

(2) *Note sur le diabète sucré* (*Journal de Chimie médicale*, t. I, p. 1 1825).

(3) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XII, p. 320. Paris, 1826.

(4) *On the existence of sugar in the blood*, etc. (*Philosophical Magazine*, t. XXXVII, p. 79).

(5) *Revue médicale*, p. 321; 1839.

opinions erronées des hommes qui, seules, se contredisent; et, à ce sujet, on confond presque toujours l'interprétation des faits avec les faits eux-mêmes. Quand on dit, par exemple, qu'il y a ou qu'il n'y a pas de sucre dans le sang des diabétiques, on n'exprime pas un fait, comme on semble le croire : on émet simplement une opinion ou une interprétation déduite de l'emploi de méthodes ou de procédés de recherches qui constituent seuls les faits nécessaires à connaître pour porter un jugement sur l'opinion exprimée. Or nous allons voir que les méthodes expérimentales, et par conséquent les interprétations qu'on en a tirées, sont fautives aussi bien de la part de ceux qui ont affirmé que de ceux qui ont nié la présence du sucre dans le sang. Je ne fatiguerai pas le lecteur par les détails de mon examen critique ([1]), je m'arrêterai seulement à quelques indications générales qui seront relatives : 1° aux procédés chimiques mis en usage pour la recherche du sucre dans le sang; 2° aux conditions physiologiques dans lesquelles le sang a été examiné; 3° enfin à l'influence que les idées théoriques régnantes ont exercée sur la direction des recherches.

Relativement aux procédés chimiques de la recherche du sucre dans le sang, il y a des auteurs, tels que Dobson, Wollaston, Bouchardat, qui n'indiquent pas la manière dont ils ont opéré; leur opinion se réduit ainsi à une simple assertion qui ne repose sur aucune démonstration. Vauquelin et Ségalas ont opéré sur le sang après sa coagulation et vingt-quatre heures après la saignée. Ils ont fait un extrait alcoolique dans lequel, disent-ils, ils n'ont pas reconnu la saveur sucrée. Henry et Soubeiran ont également examiné le sang après sa coagulation et en ont fait de même un extrait alcoolique dans lequel ils n'ont pu constater le sucre ni par la saveur sucrée

---

([1]) *Revue scientifique*, nos 22 et 23, année 1874.

ni par la fermentation. Quant au professeur de Pavie, Ambrosiani, il a procédé autrement : il a coagulé le sang par la chaleur, après l'avoir étendu d'une certaine quantité d'eau ; il a séparé par le filtre la partie coagulée et a obtenu un liquide rougeâtre dont il a précipité encore les matières albuminoïdes par l'acétate de plomb. Il s'est débarrassé ensuite de l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré et a achevé de clarifier en faisant bouillir avec une solution aqueuse de blanc d'œuf battu. Le liquide final étant concentré par l'évaporation, il y constata la présence du sucre à l'aide de la fermentation. Mac-Gregor a suivi la même méthode, et, comme Ambrosiani, il a constaté l'existence du sucre dans le sang.

Si nous examinons maintenant la divergence des résultats obtenus dans les recherches précédentes et si nous voulons savoir à quelle opinion il faut nous arrêter, nous voyons qu'entre la négation des uns et l'affirmation des autres la vérité nous échappe, parce que, ainsi que nous l'avons déjà dit, les méthodes de recherches sont toutes également fautives, soit pour constater la présence, soit pour établir l'absence de la matière sucrée dans le sang.

La précipitation du sang par l'alcool mis en usage par Vauquelin et Ségalas, par Henry et Soubeiran, dans leurs expériences négatives, est un bon moyen de séparer le sucre qui reste dissous dans l'extrait alcoolique ; mais ici notre objection portera sur les conditions physiologiques dans lesquelles le sang a été examiné, et nous dirons immédiatement que la destructibilité du sucre dans le sang est si grande qu'une recherche faite vingt-quatre heures après la saignée, comme l'ont pratiquée les observateurs que nous venons de nommer, n'a aucune valeur : il faut agir sur le sang chaud au sortir des vaisseaux. Nous verrons plus loin que toute l'exactitude des résultats chimiques dans le sujet qui nous occupe dépend des conditions physiologiques dans lesquelles on s'est placé ; ce qui prouve

une fois de plus, comme nous ne cessons de le répéter, que la Chimie biologique reste complétement incertaine si elle n'a pas la Physiologie elle-même pour base. Quant aux analyses positives d'Ambrosiani et de Mac-Gregor, elles peuvent, comme les précédentes, pécher par les conditions physiologiques; mais elles sont en outre passibles d'une cause d'erreur grave qui tient au procédé chimique lui-même. En effet, dans ce procédé, on clarifie le liquide dans lequel on recherche le sucre avec du blanc d'œuf. Or nous savons aujourd'hui [1] que le blanc d'œuf renferme du sucre (glycose), et en plus forte proportion que le sang lui-même. Il n'est donc pas étonnant qu'Ambrosiani et Mac-Gregor aient trouvé du sucre dans le sang, puisque, sans s'en douter, ils en ajoutaient par le fait du procédé de recherche qu'ils ont mis en usage.

En résumé, de tout ce que nous venons de dire, il résulte que les expériences au moyen desquelles les auteurs précédemment cités ont cru pouvoir nier ou affirmer la présence du sucre dans le sang chez les diabétiques n'ont réellement aucune valeur scientifique. Elles doivent être rayées de la Science et répudiées comme des essais, des tâtonnements entachés d'erreur qui ne méritent plus que l'oubli.

Nous n'en dirons pas autant des expériences de Tiedemann et Gmelin. Ces expérimentateurs ont agi sur le chyle, sur le sang frais de chien, au sortir des vaisseaux; ils ont précipité les matières coagulables par l'alcool et reconnu la présence du sucre dans l'extrait alcoolique repris par l'eau, au moyen de la fermentation. Magendie n'indique pas comment la recherche du sucre a été faite dans ses expériences; mais je sais et je puis dire que le sang a été coagulé au sortir des vaisseaux par l'eau bouillante, et le sucre constaté à l'aide du réactif cupropotassique, soit directe-

---

[1] Bernard et Barreswil, *Comptes rendus de la Société de Berlin.*

ment, soit après évaporation et concentration. Les expériences de Tiedemann et Gmelin, ainsi que celles de Magendie, restent donc exactes comme faits bruts, mais l'interprétation qui les faisait rattacher à une alimentation amylacée ou sucrée se trouve au contraire erronée.

Cette réflexion nous conduit naturellement à examiner notre troisième point de la critique expérimentale ; je veux parler de l'influence que les idées théoriques, soit généralement régnantes, soit spéciales à l'investigateur, exercent sur l'interprétation et la direction des recherches. Nous avons précédemment caractérisé l'évolution historique de la question de la glycémie par trois phases : celle de la glycémie *pathologique*, celle de la glycémie *alimentaire*, celle de la glycémie *physiologique ;* mais sont-ce là des distinctions vraies et que nous devions conserver ? Évidemment non ; il n'y a au fond qu'une seule glycémie, et les dénominations diverses que je viens de rappeler ne sont que l'expression de l'influence des idées régnantes de l'époque sur l'esprit des médecins et des expérimentateurs.

En effet, une idée admise dès l'antiquité et qu'on avait pris l'habitude de considérer comme une sorte d'axiome ou de vérité démontrée est que le sucre était l'apanage exclusif du règne végétal. Aussi, quand les médecins virent cette substance apparaître dans les urines ou dans le sang des diabétiques, ils expliquèrent sa présence par un état pathologique, par un trouble profond qui avait en quelque sorte transformé les fonctions animales en fonctions végétales, en empêchant l'animalisation ou l'assimilation de l'azote des aliments [1]. Plus tard, quand l'expérimentation physiologique vint démontrer que le sucre se rencontre dans les liquides intestinaux et dans le sang à la suite de la digestion des aliments féculents, on considéra cette glycémie comme le résultat exclusif de l'alimentation

[1] *Voir* Rollo, Nicolas et Gueudeville (*op. cit.*).

végétale, et cela toujours en vertu de la même idée régnante que les végétaux seuls étaient capables de former du sucre; cette idée était même si puissante qu'on n'eut pas la pensée de rechercher, à titre de contrôle, si le sang d'un homme ou d'un animal nourri de viande était ou non privé de matière sucrée.

Et cependant, en nous plaçant au point de vue rigoureux de la méthode expérimentale, ce contrôle était absolument nécessaire; car, pour prouver que le sucre du sang provenait bien des matières amylacées, il ne suffisait pas d'avoir rencontré du sucre dans le sang des animaux nourris avec la fécule; mais il fallait, d'autre part, démontrer qu'il n'en existait pas dans le sang des animaux privés de matières amylacées dans leurs aliments. Les préceptes de la méthode expérimentale, auxquels on doit se soumettre comme à une consigne rigoureuse, exigeaient, je le répète, cette expérience de contrôle qui eût rectifié immédiatement la conclusion fautive tirée des expériences.

Je n'ai pas agi autrement : en faisant cette simple expérience de contrôle, j'ai trouvé qu'il y a toujours du sucre dans le sang de tous les animaux, quelle que soit la nature de l'alimentation, et même en l'absence de toute alimentation, c'est-à-dire après une abstinence prolongée. Ainsi, on le voit, les difficultés de cette découverte ne résidaient pas, à vrai dire, dans les imperfections des analyses chimiques ou des procédés d'expérimentation physiologique, mais principalement dans la pression d'une idée régnante dont il fallait se dégager à l'aide de la méthode expérimentale. Si j'insiste dès à présent sur ce point, c'est afin de montrer que, dans nos études de critique expérimentale, que je désire poursuivre sur beaucoup d'autres parties de la science physiologique, nous n'aurons pas seulement à considérer les méthodes et les procédés manuels d'expérimentation, que nous employons, mais aussi et surtout les conditions physiologiques des expériences, ainsi que les théories

et les tendances de l'esprit qui nous dirigent dans nos investigations. J'ai déjà traité longuement de ces questions de méthode ([1]), et je n'ai pas y revenir; je me bornerai à rappeler que dans la science des êtres vivants, la seule dont il s'agisse ici, les théories sur lesquelles l'expérimentateur peut s'appuyer sont encore si incertaines qu'il doit toujours en douter et garder toute sa liberté d'esprit pour ne s'attacher qu'au seul principe de certitude scientifique que nous ayons : le déterminisme absolu des phénomènes.

Au point de vue de la méthode critique qui nous occupe, j'ai cru utile de retracer le développement historique de la question de la glycémie. Cela nous montre comment les anciennes idées qui avaient fait rattacher la présence du sucre dans le sang à un état pathologique spécial ou à une alimentation particulière sont tombées devant les lumières de l'expérimentation, et comment nous nous sommes trouvés conduits à admettre la glycémie comme un phénomène physiologique général se rencontrant dans toutes les conditions et à tous les états de la vie chez l'homme et les animaux. Il ne saurait en être autrement, puisque la formation et la destruction de la matière sucrée dans le sang constituent, ainsi que nous le verrons, une véritable évolution chimique et physiologique qui se lie d'une manière intime à la nutrition chez les êtres vivants.

Pour le moment, je m'arrêterai à cette conclusion. Dans le paragraphe qui va suivre, j'entrerai dans l'examen des conditions chimiques et physiologiques qu'il est nécessaire de remplir pour donner la démonstration expérimentale rigoureuse de cette nouvelle fonction physiologique.

([1]) *Voir* mon *Introduction à l'étude de la Médecine expérimentale*; 1865.

§ II. — Des conditions physico-chimiques et physiologiques a observer pour la recherche du sucre dans le sang.

Je me propose de fixer, avant tout, les conditions précises dans lesquelles il convient d'instituer les expériences nouvelles sur la glycémie.

Le physiologiste doit, dans toutes ses investigations sur les êtres vivants, avoir égard à deux ordres de considérations. En premier lieu, il faut trouver des procédés anatomiques ou physico-chimiques d'expérimentation aussi précis et aussi simples que possible; en second lieu, il faut déterminer avec le plus grand soin toutes les conditions physiologiques des phénomènes vitaux.

On est assez généralement convaincu aujourd'hui de la nécessité d'avoir de bons instruments pour expérimenter en Physiologie; mais on est beaucoup moins pénétré de l'idée que la véritable exactitude dans la science des phénomènes de la vie réside particulièrement dans la détermination rigoureuse des conditions organiques dans lesquelles on opère. Il ne faut, en effet, jamais perdre de vue un seul instant que l'organisme vivant, surtout celui des animaux à sang chaud, est le terrain le plus instable et le plus mobile qu'on puisse imaginer. Toutes les excitations du système nerveux amènent incessamment des variations de pression sanguine, des ébranlements plus ou moins profonds dans les appareils fonctionnels, et à chaque instant, à chaque minute, les tissus et les fluides animaux changent et se modifient comme les manifestations vitales elles-mêmes. C'est pour toutes ces raisons qu'il faut constamment chercher à réunir, dans les procédés d'investigation physiologique, ces deux conditions essentielles : la précision et la célérité.

Dans l'étude expérimentale de la glycémie qui va suivre, nous examinerons d'abord quelles sont les méthodes

physico-chimiques les plus propres à la recherche du sucre dans le sang ; nous indiquerons ensuite les procédés de vivisection les plus rapides et les plus convenables pour extraire le sang des vaisseaux, ainsi que les conditions physiologiques délicates qu'il faut remplir pour obtenir de bonnes expériences.

Cette double connaissance nous est, en effet, indispensable si nous voulons, d'une part, prouver la justesse de notre critique sur les travaux anciens et, d'autre part, établir pour l'avenir une discipline physiologique plus sévère.

A. — *Des moyens physico-chimiques propres à déceler la présence du sucre dans le sang.*

Le sucre qui se rencontre normalement dans le sang de l'homme et des animaux est le même que celui qui se trouve dans l'urine des diabétiques. Il se range parmi les sucres de la seconde espèce, les glycoses; il dévie à droite le plan de polarisation, il subit la fermentation alcoolique sous l'influence de la levûre de bière, réduit les sels de cuivre dissous dans de la potasse, se colore en jaune ou en brun par l'ébullition avec les alcalis. On peut encore concentrer la matière sucrée ou la précipiter de sa solution alcoolique au moyen de l'éther et obtenir ainsi le sucre du sang en nature.

Tous les caractères chimiques précédemment énumérés doivent se trouver réunis pour que la démonstration de la présence du sucre soit complète. Une seule réaction ne saurait suffire pour caractériser un principe immédiat. La réduction des sels de cuivre, par exemple, dissous dans la potasse (liqueur de Barreswil), ou dans la soude (liqueur de Fehling), est un caractère très-précieux à cause de sa grande sensibilité; mais, si l'on se contentait de cette réaction empirique, sans l'entourer des plus grandes pré-

cautions, on pourrait, dans certains cas, être embarrassé ou même induit en erreur.

Pour démontrer la présence du sucre dans le sang, il n'est pas possible, on le comprend, d'en constater directement les caractères physico-chimiques ([1]). Pour procéder avec certitude, il faut d'abord dégager la substance sucrée des matières albumineuses du liquide sanguin. Pour cela, plusieurs moyens ont été mis en usage :

1° On coagule le sang par l'eau bouillante ou par la vapeur d'eau surchauffée; on concentre et l'on décolore ensuite le liquide.

2° On coagule le sang par une quantité suffisante d'alcool : la solution alcoolique est évaporée, puis reprise par l'eau et décolorée.

3° J'ai proposé la coagulation et la décoloration du sang par les sels et particulièrement par le sulfate de soude ([2]). A l'aide de tous ces moyens, on peut obtenir, comme on le voit, la matière sucrée du sang contenue tantôt dans une dissolution aqueuse, tantôt dans une dissolution alcoolique, tantôt dans une dissolution saline. Je n'ai pas l'intention d'examiner ici l'emploi de chaque procédé en détail et suivant tous les cas. Il me suffira de rapporter trois exemples pour montrer que chacune des trois méthodes précédemment indiquées permet de constater tous les caractères du sucre dans le sang.

([1]) Cependant il est certains physiologistes qui, après la coagulation du sang, y ont cherché directement le sucre, soit en soumettant directement le sérum à la fermentation, soit en le faisant même bouillir avec les réactifs cuivriques de Barreswil ou de Fehling. Nous ne nous arrêterons pas à cette manière de procéder, dont les deux défauts essentiels sont : 1° de ne pas opérer instantanément, ce qui amène la diminution ou la disparition du sucre, surtout par les temps chauds; 2° d'agir en présence de matières albuminoïdes qui peuvent gêner les réactions des sels de cuivre et engendrer dans la fermentation des gaz étrangers, tels que l'hydrogène sulfuré, que l'on confond avec l'acide carbonique, si l'on se contente de l'absorption des gaz formés par la potasse.

([2]) *Leçons de Physiologie expérimentale appliquée à la Médecine*, p. 51 à 55; 1855.

Première expérience. *Coagulation du sang par la vapeur d'eau surchauffée* (1). — Sur un chien de très-forte taille, nourri de viande et en pleine digestion, on introduisit, par la veine jugulaire droite, à la partie inférieure du cou et avec les précautions convenables, une sonde de gomme élastique que l'on poussa dans la veine cave jusqu'au niveau du cœur. A l'aide d'une seringue en verre, on aspira par cette sonde le sang veineux que l'on jetait immédiatement dans un vase cylindrique de grès au fond duquel arrivait, sous pression, un jet de vapeur d'eau surchauffée, destiné à crisper et à coaguler instantanément les matières albumineuses sanguines. On traita, de cette manière, 420 grammes de sang. On laissa barboter, en la remuant, la bouillie sanguine sous le jet de vapeur pendant quinze à vingt minutes, jusqu'à coagulation bien complète, puis on soumit le caillot bouillant à une petite presse pour en extraire le liquide renfermant le sucre. On obtient ainsi 250 centimètres cubes d'un liquide rougeâtre et d'une réaction alcaline. On traita ce liquide à chaud par le noir animal, et il en résulta une liqueur limpide incolore, devenue acide par le contact avec le charbon et d'une densité de 1003. Cette liqueur réduisait abondamment le liquide de Fehling; examinée au saccharimètre à pénombre de Laurent, elle déviait à droite le plan de polarisation d'une manière très-nette (elle donnait $1°,25$, ce qui équivaut à $2^{gr},98$ de glycose pour 1000). On concentra ensuite le liquide sous le vide d'une trompe (2), et l'on constata

(1) Nous préférons l'emploi de la vapeur à l'eau bouillante, parce que par ce procédé on concentre le liquide sanguin au lieu de l'étendre. Toutefois, il faut encore combiner la cuisson avec l'emploi de la vapeur; car, si l'on ne fait pas cuire le liquide rougeâtre obtenu par la vapeur surchauffée, il fermente bientôt et le sucre s'y détruit rapidement.

(2) Le liquide est placé dans un ballon à long col qui immerge dans un bain-marie à la température de 20 à 30 degrés. La tubulure du ballon est en même temps adaptée au tube aspirateur de la trompe qui fait le vide et

qu'à mesure de sa concentration les caractères de réduction aux réactifs cuivriques et de déviation au saccharimètre allaient en augmentant d'intensité; la densité devint égale à 1025, et la déviation au saccharimètre atteignit 2 degrés à droite, ce qui équivaut à 5gr,78 pour 1000. On continua l'évaporation jusqu'à siccité, puis on reprit à plusieurs fois le résidu par l'alcool à 40 degrés pour dissoudre toute la matière sucrée qu'il renfermait, puis on évapora à son tour la solution alcoolique. Il en résulta une matière extractive brunâtre dans laquelle on retrouvait toutes les réactions du sucre (glycose), sauf le caractère organoleptique sucré qui était masqué par la saveur salée due aux sels, et particulièrement aux chlorures que renfermait l'extrait.

En reprenant ces sortes d'extraits par de l'alcool de plus en plus concentré, on finit, si l'on a une assez grande quantité de matière, par obtenir dans le produit final une substance concrète, attirant l'humidité de l'air, devenant comme sirupeuse et accusant assez nettement la saveur sucrée.

Pour obtenir en nature le sucre du sang, j'ai mis en usage un procédé qui est plus expéditif. Je prends la dissolution alcoolique du sucre du sang réduite à un degré suffisant de concentration et j'y ajoute de l'éther sulfurique, 2 ou 3 fois le volume de la solution alcoolique. Il se produit aussitôt un trouble blanchâtre dû à la précipitation du sucre et des sels qui y sont mêlés. En laissant reposer jusqu'au lendemain, on voit les matières salines se cristalliser en général sur les parois de l'éprouvette, tandis que le sucre reste en partie en dissolution dans le mélange

---

emporte rapidement la vapeur d'eau. Celle-ci, passant dans un serpentin refroidi, se condense et augmente considérablement l'évaporation, qui se fait à une température relativement basse. Si l'on a affaire à un liquide alcoolique, on peut condenser l'alcool à mesure qu'on l'évapore.

d'éther et d'alcool ou se dépose, s'il est en assez grande abondance, au fond du vase sous forme de gouttelettes sirupeuses, comme huileuses. On sépare ensuite la matière sucrée directement ou bien en évaporant à l'étuve le liquide alcoolique éthéré, et il reste comme dernier produit un extrait sirupeux d'une saveur douceâtre, possédant tous les caractères de la matière sucrée : réduction des sels de cuivre dissous dans les alcalis, déviation à droite du plan de polarisation, fermentation alcoolique avec la levûre de bière. A propos de ce dernier caractère, nous avons recherché à la fois la formation de l'acide carbonique et la présence de l'alcool. Après avoir absorbé l'acide carbonique par la potasse, nous avons distillé le liquide fermenté dans un petit ballon muni d'un long col plongeant dans un tube réfrigérant de Liebig, et nous avons constaté aux premières gouttelettes, qui vinrent se condenser sur le col du ballon refroidi, l'écoulement de larmes ou stries d'apparence huileuse, que M. Pasteur a signalé comme un caractère propre à déceler de très-petites quantités d'alcool; mais, pour éviter la cause d'erreur qui pourrait résulter de la formation de très-petites quantités d'alcool par la levûre elle-même, nous avons en outre recueilli la première portion du liquide distillé, qui brûlait avec une flamme bleuâtre quand on l'enflammait. Enfin, pour ne jamais déroger à la règle des épreuves comparatives ou de contrôle, que nous considérons comme un des principes fondamentaux de la méthode expérimentale et de la critique physiologique, nous ajouterons que nous avons repris et décoloré le liquide d'essai et que nous nous sommes assuré qu'après la fermentation il ne réduisait plus les sels de cuivre et ne présentait plus de déviation au saccharimètre, ce qui démontre bien que ces caractères étaient dus au sucre, puisqu'ils avaient disparu en même temps que s'était opérée la destruction de cette matière par son dédoublement en acide carbonique et alcool.

Deuxième expérience. *Coagulation du sang par l'alcool.* — Sur un chien de forte taille nourri avec de la viande et en digestion, on retira 760 grammes de sang veineux à l'aide d'une sonde introduite jusque dans la veine cave. On aspira le sang avec une seringue et on le jeta immédiatement dans 3 fois son volume d'alcool à 40 degrés ([1]); on passa ensuite le tout sur une flanelle et l'on obtint un liquide alcoolique limpide, mais légèrement rosé. On l'acidula par quelques gouttes d'acide acétique et on le mit évaporer sous le vide de la trompe; mais il était si mousseux et encore si albumineux qu'on fut obligé de le traiter par le noir animal pour continuer l'évaporation jusqu'à siccité. On divisa le résidu évaporé en deux parties : l'une fut reprise par l'eau et décolorée; on y constata, au saccharimètre, la déviation à droite du plan de polarisation, la réduction des sels de cuivre ainsi que la fermentation alcoolique. L'autre partie fut reprise par l'alcool à 40 degrés. En versant dans ce liquide quelques gouttes d'une solution alcoolique de potasse, il se formait un précipité donnant les caractères du sucrate de potasse; en y ajoutant de l'éther sulfurique en excès, on précipitait le sucre du sang qui, par le repos, tombait au fond de l'éprouvette.

Troisième expérience. *Précipitation du sang par le sulfate de soude.* — Sur un chien nourri de viande depuis plusieurs jours, mais à jeun depuis la veille, pesant 21 kilogrammes, j'ai retiré par l'artère crurale 700 grammes de sang, qu'on fit cuire immédiatement avec les précautions qui seront indiquées plus loin et en y ajoutant 700 grammes de sulfate de soude en petits cristaux. On

---

[1] On a signalé parfois, dans l'alcool du commerce, du sucre qui proviendrait des tonneaux ayant servi à contenir des liqueurs dans lesquelles on aurait ensuite mis de l'alcool. Il faudra donc distiller son alcool soi-même ou s'assurer qu'il ne contient pas de sucre.

soumit ensuite la masse de sel et de sang à la presse et l'on obtint 705 centimètres cubes de liquide parfaitement limpide et incolore. On laissa refroidir jusqu'au lendemain ; une abondante cristallisation s'y était formée, ce qui permit de décanter les eaux mères. Après avoir constaté qu'elles réduisaient le liquide Fehling, on les examina au saccharimètre à pénombre de Laurent, et l'on trouva une déviation à droite très-nette du plan de polarisation qui correspondait à l'instrument à 1 gramme ou à $1^{gr},5$ environ de sucre pour 1000.

Le liquide étant suffisamment concentré, nous y ajoutâmes de la levûre de bière et nous constatâmes que la solution saturée de sulfate de soude n'empêche pas la fermentation alcoolique de se manifester.

Enfin, en évaporant toutes les eaux mères sucrées sous le vide de la trompe, nous avons repris le résidu salin restant par de l'alcool à 40 degrés pour en séparer le sucre, qui fut précipité de cette solution par l'éther, ainsi qu'il a été dit plus haut.

D'autres sels de soude, tels que le chlorure, l'hyposulfite, l'acétate, le sel de Seignette ou tartrate double de potasse et de soude, etc., pourraient aussi être employés pour coaguler le sang. Toutefois, c'est le sulfate de soude auquel j'accorde la préférence, parce qu'il a la propriété de crisper et de décolorer plus complétement le sang.

Cependant, quand il s'agit d'un examen au saccharimètre, le chlorure de sodium est préférable, parce que, à cause de sa moindre solubilité, il concentre le liquide sucré, tandis que le sulfate de soude l'étend au contraire. Dans une expérience, nous avons coagulé 500 grammes de sang par la cuisson avec 500 grammes de chlorure de sodium ; nous avons obtenu 210 centimètres cubes d'un liquide rougeâtre qui, après clarification et décoloration au charbon, donnait au saccharimètre à pénombre de Laurent une déviation à droite équivalant à $3^{gr},58$ pour 1000 de gly-

cose, tandis que le liquide obtenu par le sulfate de soude n'indiquait, ainsi que nous l'avons vu, qu'une déviation de 1 gramme à $1^{gr},5$ de sucre pour 1000.

Le chlorure de sodium en excès, c'est-à-dire en solution saturée, s'il est bien exempt de magnésie, ne gêne pas la réaction avec les sels de cuivre, mais il empêche la fermentation alcoolique de se manifester ([1]).

En résumé, nous voyons, d'après tout ce qui précède, que les trois méthodes de coagulation du sang, par la vapeur d'eau surchauffée, par l'alcool, par les sels de soude, permettent de séparer et de reconnaître facilement le sucre dans le sang.

Si l'on voulait avoir des réactions amplifiées, on n'aurait qu'à prendre de plus fortes quantités de sang sur de grands animaux, tels que les chevaux et les bœufs, qu'on tue dans les abattoirs. Il n'était pas ici dans notre intention ni dans notre compétence de traiter une question chimique : nous avons voulu montrer seulement que nos expériences physiologiques sur la glycémie ne devaient laisser aucun doute dans l'esprit, puisque, avec des quantités de sang relativement faibles, nous pouvons nette-

([1]) Le sulfate de soude, ainsi que les autres matières salines, crispe et décolore bien le liquide sanguin. Cependant on ne saurait prétendre que toutes les matières albuminoïdes du sang soient absolument précipitées. Il existe dans le sang et dans d'autres liquides animaux, surtout si ces liquides sont altérés, des matières albuminoïdes de l'ordre des *peptones*, assez mal définies chimiquement et très-difficiles à séparer. Le sulfate de soude lui-même en retient, et ces peptones, si elles étaient en proportions différentes dans les divers sangs, pourraient dissimuler le sucre en empêchant la précipitation de l'oxydule cuivrique. Elles pourraient également modifier l'intensité de la déviation au saccharimètre, surtout si leur déviation était en sens contraire de celle du sucre.

Le sous-acétate de plomb pourrait peut-être précipiter ces matières appelées *peptones*; mais ce réactif entraîne du sucre quand il se trouve en contact avec de l'ammoniaque ou des composés ammoniacaux, ce qui peut être assez fréquent dans les liquides animaux. Le noir animal est également une substance capable de séparer les matières albuminoïdes, mais il entraîne toujours une certaine proportion de sucre.

ment constater le sucre dans le sang par tous ces caractères physiques, chimiques et organoleptiques.

Ce point étant bien établi, il ne sera plus nécessaire, dans nos investigations physiologiques ultérieures sur la fonction glycogénique, d'accumuler cet ensemble de caractères de la matière sucrée. Une seule réaction pourra même nous suffire dans certains cas, si elle est bien étudiée et garantie contre les causes d'erreur. Or nous trouvons cette condition dans la coagulation du sang par le sulfate de soude combinée avec l'emploi du liquide de Fehling, ainsi qu'il suit.

Expérience. — On ajoute au sang frais poids égal de sulfate de soude en petits cristaux et bien exempt de magnésie, on mêle le tout dans une capsule et l'on fait cuire vivement à feu nu sans ajouter d'eau et en remuant le mélange pour qu'il ne brûle pas. Bientôt la cuisson produit un caillot noir et spongieux qui nage par fragments dans un liquide alcalin (¹) plus ou moins abondant. Pour obtenir une coagulation bien complète, on laisse bouillir un instant sans agiter et, lorsque le caillot est crispé, jusqu'à ce que la mousse produite par le liquide en ébullition soit bien incolore. On filtre à chaud et l'on obtient un liquide transparent incolore ne renfermant plus d'albumine. Dans cette dissolution de sulfate de soude qui contient le sucre, on peut constater directement la réduction des sels de cuivre, sans qu'aucune réaction étrangère puisse intervenir, ainsi que nous nous en sommes assuré (²). Quand on traite par le sulfate de soude du sang exempt de sucre, on ne constate aucune réduction du réactif de Fehling, et l'on peut retrouver de très-minimes quantités de sucre qu'on y ajoute à $\frac{1}{10000}$ près.

(¹) Cette réaction alcaline du sang pourrait amener la destruction d'une certaine quantité de sucre : il importe d'aciduler avec quelques gouttes d'acide acétique quand on veut procéder à un dosage exact.

(²) *Revue scientifique*, p. 534, n° 23; 1874.

C'est à l'aide du procédé commode et expéditif précédemment décrit qu'il nous sera permis désormais, non-seulement de déceler rapidement la présence du sucre, mais aussi d'en doser la quantité dans les différents vaisseaux du système circulatoire. Le dosage du sucre dans le sang s'impose en effet immédiatement au physiologiste lorsqu'il veut suivre l'évolution chimique de la glycogénie dans l'organisme vivant, et c'est alors qu'il importe, ainsi que nous l'avons dit, d'avoir des procédés opératoires simples et rapides.

Dosage du sucre dans le sang. — Il y a vingt-cinq ans, dans mes premières recherches, je dosais le sucre dans le sang par la fermentation. Je coagulais le sang dans une quantité suffisante d'alcool légèrement acidulé avec de l'acide acétique. J'évaporais à siccité la solution alcoolique; je reprenais le résidu par l'eau et je soumettais ensuite le liquide à la fermentation, en évaluant chaque centimètre cube d'acide carbonique formé à $3^{mg},88$ de sucre; mais les importants travaux de M. Pasteur sur la fermentation alcoolique ayant appris que cette formule est inexacte, on a eu recours à la méthode des liquides cuivriques titrés, qui fut d'abord recommandée par Barreswil. Toutefois, on a substitué au liquide de Barreswil à base de potasse le liquide de Fehling à base de soude.

Je me sers d'une liqueur de Fehling titrée à 5 milligrammes par centimètre cube de liqueur et composée d'après une formule qui m'a été communiquée par M. Peligot [1].

---

[1] La liqueur de cuivre se compose de :

Sulfate de cuivre cristallisé	$36^{gr},46$
Sel de Seignette (tartrate de potasse et soude)	$200^{gr},00$
Lessive de soude (24 degrés B.)	500^{cc}
Le tout dissous dans quantité d'eau suffisante pour faire à 15 degrés	1000^{cc} (1^{lit})
1 centimètre cube de cette liqueur représente	$0^{gr},005$

Je ne décrirai pas le procédé chimique de dosage, qui est connu de tout le monde; je noterai seulement les particularités qui se rapportent à l'opération physiologique.

Voici comment je procède. J'aspire avec une seringue en verre ou je reçois, au sortir des vaisseaux, dans une capsule de porcelaine tarée, une quantité déterminée : 10, 15, 20 ou 25 grammes de sang. J'ajoute aussitôt poids égal de sulfate de soude en petits cristaux avec quelques gouttes d'acide acétique, et je fais cuire immédiatement et sans retard sur la flamme du gaz ou de la lampe à alcool. Nous avons déjà dit que, par la cuisson, il se produit un coagulum d'abord rutilant, puis noir spongieux, mêlé à un liquide plus ou moins abondant; mais, comme l'évaporation a fait perdre, pendant la cuisson, une certaine quantité de liquide, il faut rétablir le poids primitif en ajoutant une quantité suffisante d'eau distillée. On exprime alors à chaud et l'on obtient un liquide dans lequel on dose le sucre en se servant de la pipette graduée dite *pipette de Moore*.

A raison de la quantité relativement minime de sucre que nous avons à déceler dans le sang, nous n'agissons que sur 1 centimètre cube de liqueur cuivrique titrée. Nous chauffons dans un petit ballon de verre après avoir ajouté 20 à 25 centimètres cubes d'une solution récente de potasse concentrée, afin que, l'oxydule restant dissous ([1]), on n'ait à tenir compte que de la décoloration de la liqueur, dont on saisit facilement la limite en empêchant la rentrée de l'air dans l'appareil lorsque l'ébullition vient à cesser.

Sachant ainsi la quantité de liquide sucré qui est néces-

([1]) L'oxydule reste dissous sans doute à la faveur d'un peu de matière azotée de l'ordre des peptones, qui reste dans la solution de sulfate de soude. Cette petite quantité de matière azotée, qui dissimule à la précipitation des traces de sucre, décolore le liquide et n'apporte pas d'inexactitude dans le dosage.

saire pour décolorer 1 centimètre cube de liqueur titrée de Fehling, il reste à établir, par le calcul, la quantité de sucre contenue dans la totalité du sang, en transformant en volumes les poids de sang et de sulfate de soude employés.

Des épreuves préalables nous ont appris que le rapport du volume au poids d'un mélange à parties égales de sang et de sulfate de soude est de $\frac{4}{5}$, autrement dit, que 50 grammes de sang mêlé à 50 grammes de sulfate de soude donnent 80 centimètres cubes de liquide d'essai. D'autre part, le dosage nous a montré combien de sucre renferme chaque centimètre cube de ce liquide et, par conséquent, la totalité des centimètres cubes fournis par le sang analysé. Rien n'est plus facile que de trouver alors la quantité de sucre pour 1000 parties de sang exprimée par cette formule

$$S = \frac{8000}{n}.$$

Tels sont les détails les plus essentiels que nous avions à donner relativement aux procédés physico-chimiques à l'aide desquels nous procédons à la recherche et au dosage du sucre dans le sang; mais ce n'est là qu'un côté du problème qui nous occupe. Il ne nous suffit pas, en effet, de savoir quels sont les moyens physiques ou chimiques les plus convenables pour trouver ou pour doser le sucre dans le sang, mais il faut aussi que nous connaissions très-exactement les conditions physiologiques dans lesquelles on doit se placer pour faire de bonnes analyses. Cette question est capitale au point de vue de la critique physiologique que nous poursuivons.

C'est là que réside le secret de la précision expérimentale, et nous pouvons dire, pour exprimer toute notre pensée, que sans l'exactitude physiologique, la rigueur des procédés physico-chimiques est purement illusoire dans l'étude des phénomènes de la vie.

B. — *Des conditions physiologiques à remplir pour constater la présence du sucre dans le sang.*

Le sucre se présente dans le sang pendant la vie comme un principe à la fois permanent et fugace ; il se détruit constamment et reste néanmoins toujours présent, grâce à sa régénération incessante dans l'organisme vivant. Après la mort ou une fois extrait du corps, le sucre dans le sang ne se régénère plus, mais il continue à se détruire. Si l'expérimentateur ignore ces deux ordres de faits, il s'exposera aux erreurs les plus graves et fera des analyses sans valeur.

Il importe donc de savoir avant tout que le liquide sanguin n'est pas un liquide fixe et toujours identique à lui-même. C'est, au contraire, un liquide extrêmement mobile et altérable dans sa constitution. Ces considérations pourraient d'ailleurs s'appliquer, à des degrés divers, à tous les liquides de l'organisme dont le caractère essentiel est précisément leur altérabilité ; c'est même en vertu de cette propriété qu'ils servent aux manifestations vitales, qui ne sont au fond que l'expression d'un mouvement, d'une mutation perpétuels.

Pour obtenir des résultats rigoureux et pour donner une base solide à notre critique expérimentale, il est donc nécessaire que nous connaissions toutes les circonstances qui, soit au dedans, soit au dehors de l'organisme, peuvent modifier ou faire varier la quantité de sucre contenue dans le sang.

1° *En dehors du corps, après son extraction des vaisseaux, le sucre se détruit rapidement dans le sang.* — La première condition physiologique à remplir pour faire la recherche du sucre dans le sang est de prendre le sang tout chaud, en quelque sorte vivant au moment où il sort des vaisseaux. Si l'on attend pour en faire l'analyse, la

quantité de sucre qu'il contient ira en diminuant plus ou moins rapidement selon la température et pourra même disparaître complétement. Nous établirons ce premier fait à l'aide d'une expérience directe et simple dont nous avons maintes fois reproduit les résultats.

Expérience. — On retira à un chien 125 grammes de sang qu'on partagea dans cinq capsules en cinq parties égales de 25 grammes, pour être analysées successivement au point de vue du sucre. On abandonna le sang à la température du laboratoire pendant une journée chaude d'été. Voici les résultats fournis par les cinq analyses suivantes :

			Sucre.	
			gr	
1re analyse faite immédiatement		....	1,07	pour 1000.
2e	»	après dix minutes.......	1,01	»
3e	»	après trente minutes....	0,88	»
4e	»	après cinq heures......	0,44	»
5e	»	après vingt-quatre heures	0,00	»

Ainsi il suffit de quelques heures pour que, à la température ambiante, le sucre disparaisse dans un sang qui en renferme les proportions ordinaires (de 1 gramme à 1gr,50 pour 1000); d'où il résulte que l'expérimentateur qui aurait remis au lendemain le dosage du sucre n'en aurait pas reconnu la présence et que ceux qui auraient attendu des temps variables auraient obtenu des nombres très-différents les uns des autres.

De ce qui précède découle donc ce précepte général, qu'il faut agir immédiatement sur le sang pour empêcher, pour arrêter la destruction du sucre qui s'y fait très-rapidement; autrement on trouverait des quantités de sucre qui ne représentent pas ce qui existe pendant la vie.

Mais il y a des cas, des circonstances de lieux qui rendent cette instantanéité dans les opérations physiologiques presque impossible, surtout quand on veut étendre ces *recherches* à la clinique, afin de reconnaître la teneur du

sucre du sang dans les divers états morbides. Nous avons cherché à arrêter ou à empêcher momentanément la destruction du sucre dans le sang, afin de pouvoir faire son analyse à loisir. Les substances que nous avons essayées dans ce but sont nombreuses; nous citerons seulement les acides phénique, sulfurique, chlorhydrique et acétique. C'est à ce dernier que nous avons donné la préférence. Nous ajoutons immédiatement au sang, ou mieux nous versons dans le vase où il doit être recueilli, une petite quantité (environ 1 centième) d'acide acétique cristallisable, de manière à donner au sang une réaction très-franchement acide. Après cela, on peut attendre sans crainte le temps suffisant pour se transporter au laboratoire et faire son analyse. Voici une expérience qui fixera nos idées à cet égard.

Expérience : Sur un chien on recueille 200 grammes de sang dans un vase au fond duquel on avait versé environ 2 grammes d'acide acétique cristallisable. On agita bien le sang à mesure qu'il s'écoulait, afin de mélanger uniformément l'acide. On fit quatre analyses successives ; les résultats suivent :

			Sucre.	
			gr	
1re analyse faite	immédiatement, 7 mai......		1,27	pour 1000.
2e	»	le lendemain, 8 mai.........	1,20	»
3e	»	onze jours après, 19 mai.....	0,20	»
4e	»	treize jours après, 21 mai....	0,00	»

Ainsi, dans ce cas, au lieu de se détruire en moins de vingt-quatre heures, le sucre n'a disparu qu'après treize jours ; de sorte que, quelques heures après l'extraction du sang ou même le lendemain, on aurait pu faire une analyse du sucre dans des conditions à peu près normales.

2° *Au dedans des vaisseaux, après la mort, le sucre disparaît rapidement du sang.* — Le sucre, avons-nous dit, ne se régénère plus dans le sang après la mort, mais il

continue à s'y détruire : c'est pourquoi on n'en trouve plus dans les vaisseaux ni dans le cœur au bout d'un certain temps; mais, si l'on concluait de cette expérience négative faite après la mort à l'absence du sucre dans le sang pendant la vie, on ferait une conclusion absolument fausse. En effet, nos expériences nous permettent d'établir cette proposition, que *jamais le sucre ne fait défaut dans le sang, chez l'homme ou chez un animal vivant, soit à l'état normal, soit à l'état pathologique*. Seulement, après la mort, la disparition de la matière sucrée a lieu graduellement et dans un temps d'autant plus court, toutes choses égales d'ailleurs, que la quantité de sucre renfermée dans le sang est moins considérable. Dans les conditions ordinaires, lorsque la mort est brusque et que le sang renferme, pendant la vie, de 1 gramme à 1gr,50 de sucre pour 1000, il faut, en général, dix à douze heures à une température ambiante moyenne pour qu'on n'en retrouve plus dans le sang [1] ; mais, dans le cas où la mort est survenue à la suite d'une maladie qui a amené une extinction graduelle de la fonction glycogénique, la proportion de sucre peut descendre si bas qu'il suffit quelquefois d'un quart d'heure après la mort ou même moins pour que tout le sucre ait disparu du sang. C'est alors qu'un observateur non prévenu pourrait être trompé et croire que le sucre faisait réellement défaut dans le sang pendant la vie; mais il n'en est rien ; je me suis assuré dans ces circonstances que, si, dans les derniers instants de l'agonie ou immédiatement après que la respiration et la circulation viennent de cesser, on prend le sang et qu'on le coagule instantanément par le sulfate de

---

[1] Il est à remarquer cependant que le sucre ne disparaît pas avec la même rapidité dans toutes les veines. Dans les veines sus-hépatiques, par exemple, le sucre, qui est plus abondant, disparaît plus tardivement et amène parfois une réaction acide qui alors s'oppose plus ou moins à la destruction du sucre restant.

soude, on y constate toujours les caractères de la matière sucrée, caractères qui bientôt se seraient évanouis si l'on eût attendu. Cela nous montre en passant combien sont défectueuses et illusoires les autopsies faites vingt-quatre heures après la mort quand il s'agit de recherches de cette nature.

Nous reviendrons plus loin sur tous ces faits, et nous verrons que ce que nous disons ici de la destruction du sucre du sang doit s'étendre à la disparition du sucre du foie. Pour le moment nous avons voulu seulement signaler à l'attention des physiologistes l'extrême destructibilité de la matière sucrée dans le sang après la mort, afin qu'ils soient bien avertis de la grande délicatesse de toutes les conditions physiologiques dont il faut tenir compte, quand on se livre à la recherche du sucre dans les liquides ou les organes des animaux morts. Mais ce n'est pas encore tout : les conditions physiologiques deviennent encore plus fugaces et plus difficiles à saisir quand on a à opérer sur l'organisme vivant.

3° *Chez l'animal vivant, la richesse sucrée du sang oscille constamment.* — Nous avons vu précédemment la matière sucrée du sang, tarie dans sa source après la mort, aller régulièrement en s'amoindrissant et en disparaissant [1]. Il en est tout autrement pendant la vie; la fonction glycogénique du foie qui déverse le sucre dans le sang, recevant tous les contre-coups des modifications nerveuses ou circulatoires, peut amener, à chaque instant, à chaque minute, une variation dans la richesse sucrée du sang. Dans l'état normal, ces variations, ou oscillations, sont renfermées dans les limites de 1 à 3 pour 1000 de sucre dans le sang. Au-dessous de 1 pour 1000, l'activité nutritive n'est pas dans toute sa plénitude fonctionnelle; au-dessus de 3 pour 1000, la limite de la capacité sanguine est dépassée;

---

[1] Dans le sang des veines sus-hépatiques seulement, on peut voir le sucre augmenter après la mort aux dépens du glycogène qui s'y trouve.

la matière sucrée déborde dans l'appareil rénal et l'animal devient diabétique.

Nous ne voulons pas examiner ici toutes les conditions physiologiques qui peuvent faire changer la teneur du sucre du sang dans les diverses parties du système circulatoire artériel ou veineux : ce sera l'objet d'études détaillées que nous exposerons prochainement; mais nous devons, dès à présent, être prévenus de cette mutabilité incessante du sucre dans le sang, afin d'éviter les causes d'erreur qui en seraient la conséquence. En effet, toute soustraction d'une certaine quantité de sang, toute influence nerveuse, anesthésique ou autre, devient une cause de perturbation, instantanée, durable ou passagère dans la fonction glycogénésique. Si l'on fait, par exemple, deux prises de sang dans le même vaisseau, mais à quelques minutes, à quelques secondes de distance, on obtient des sangs différents et non comparables au point de vue de leur teneur en matière sucrée, qui peut avoir été accrue ou diminuée selon le degré de retentissement physiologique qui aura été exercé sur la fonction glycogénésique. De là découle ce précepte expérimental rigoureux, de faire l'extraction de deux sangs dont on veut comparer la richesse en sucre, d'une manière absolument simultanée; autrement, s'il s'est écoulé un temps quelconque entre les deux prises de sang, les résultats se trouveront entachés d'erreur.

Nous croyons avoir fait suffisamment comprendre, par tout ce qui précède, la part d'importance relativement très-grande qu'il faut attribuer aux conditions physiologiques d'expérimentation dans les recherches du sucre dans le sang. Ces conditions se rapportent à deux chefs :

1° L'oscillation permanente de la fonction glycogénique pendant la vie ;

2° La destructibilité incessante de la matière sucrée dans le sang après la mort.

Toute la critique expérimentale de la glycémie repose

sur la connaissance de ces deux ordres de conditions, qui nous rendent compte de tous les faits en apparence contradictoires qui se présentent à nos yeux.

Nous l'avons déjà dit : il n'y a pas de faits contradictoires pas plus dans la nature vivante que dans la nature inerte : il n'y a que des faits bruts ou indéterminés, et des faits scientifiquement interprétés, mis à leur place et déterminés dans leurs conditions d'existence.

Les faits bruts nous montrent que le sucre, tantôt se rencontre, tantôt ne se rencontre pas dans le sang ; mais le déterminisme scientifique ne nous permet pas d'admettre cette proposition contradictoire : car le sucre existe toujours dans le sang quand les conditions physiologiques sont observées ; le sucre manque constamment quand ces mêmes conditions physiologiques expérimentales ont été négligées.

Nous arrivons donc rigoureusement à cette conclusion, que la glycémie est un phénomène constant de l'organisme vivant, et qu'elle cesse après la mort. La glycémie commence avec la vie et finit avec elle, parce qu'elle est liée aux phénomènes de la nutrition, qui ne peuvent disparaître sans que la vie disparaisse elle-même.

D'après cela, le sucre est un élément vital constant et nécessaire du sang. Cependant, si nous ouvrons les Traités de Chimie physiologique, même les plus récents, le sucre n'y est pas mentionné parmi les éléments du sang ou bien indiqué d'une manière tout à fait accidentelle ; ce qui nous prouve que la Chimie biologique ne sera fondée et n'existera que le jour où, dans l'étude des principes immédiats des êtres vivants, on tiendra compte à la fois des conditions physico-chimiques et des conditions physiologiques des phénomènes.

§ III. — La glycémie est le résultat d'une fonction physiologique; elle prend sa source dans l'organisme et non dans l'alimentation.

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit les méthodes et les procédés qu'il convient de mettre en usage pour la recherche du sucre dans le sang. Aujourd'hui nous abordons le problème physiologique de la glycémie en lui-même et nous établirons tout d'abord que l'existence de la matière sucrée dans le sang n'est point un fait accidentel d'alimentation, mais qu'elle constitue un phénomène physiologique aussi constant et aussi permanent dans l'organisme que tous les autres phénomènes de la nutrition, dont il n'est d'ailleurs qu'une expression directe.

A. — *La glycémie ne diffère pas chez les animaux carnivores et herbivores; elle est indépendante de l'alimentation.*

Après avoir établi par mes anciennes expériences que le sucre existe dans le foie de l'homme et des animaux, quelle que soit leur nourriture, à jeun ou même à l'état de vie fœtale, il était facile de prévoir qu'un phénomène aussi général et aussi fixe ne pouvait pas être soumis à l'éventualité d'une alimentation essentiellement changeante. Dans les conditions normales, les herbivores introduisent dans leur appareil digestif une grande quantité de substances féculentes ou sucrées, tandis que les carnivores n'en prennent généralement pas; et cependant nous trouvons que les quantités de matière sucrée contenues dans le sang de ces divers animaux sont exactement les mêmes. La méthode critique expérimentale, que nous suivons ici, exige que nous donnions avant tout la démonstration de cette proposition fondamentale à l'aide de faits précis et décisifs.

Première expérience. — Deux lapins adultes bien portants et en pleine digestion servent à l'épreuve suivante. L'un est sacrifié par décapitation, de manière à recueillir le sang mixte. Chez l'autre, on prend du sang dans l'artère carotide. On dose immédiatement le sucre dans le sang des deux lapins et l'on trouve, chez le premier, 1gr,40 et, chez le second, 1gr,25 pour 1000 de sucre. Les deux animaux, nourris de substances herbacées et féculentes (herbes, carottes, pain), avaient du sucre dans l'estomac et dans l'intestin.

Deuxième expérience. — Elle porte sur quatre chiens adultes et bien portants en pleine digestion ; nous trouvons, chez le premier, 1gr,45 ; chez le deuxième, 1gr,32 ; chez le troisième, 1gr,10 ; chez le quatrième, 1gr,24 pour 1000 de sucre dans le sang. Les quatre chiens, nourris exclusivement depuis un certain temps avec de la viande de bœuf cuite, ne présentent aucune trace de sucre dans l'estomac ni dans l'intestin.

Troisième expérience. — Dans le sang veineux d'un homme de soixante ans, bien portant et soumis à une alimentation mixte, nous trouvons 1gr,17 de sucre pour 1000.

Quatrième expérience. — Chez un chien à jeun depuis trois jours, nous trouvons 1gr,21 pour 1000 de sucre dans le sang. L'estomac et l'intestin grêle étaient complétement vides d'aliments. Chez un lapin à jeun, nous trouvons 1gr,17 pour 1000 de sucre dans le sang mixte.

Cinquième expérience. — Chez un chien fébricitant, malade par suite d'opérations qu'on avait pratiquées antérieurement sur lui, et ayant refusé toute nourriture depuis deux jours, nous trouvons 1gr,41 de sucre pour 1000 dans le sang. A l'autopsie, l'estomac et l'intestin étaient vides d'aliments. Il y avait une phlébite de la veine cave et un peu de péritonite ; l'animal avait eu des vomissements.

Si nous résumons en un tableau les expériences précédentes, prises en quelque sorte au hasard, et dont nous au-

rions pu multiplier les exemples presque à l'infini, nous trouvons :

	Pour 1000.
	gr
Lapins en pleine digestion (herbes).........	1,25
	1,40
Chiens en digestion (viande)...............	1,32
	1,45
	1,10
	1,24
Lapin à jeun...........................	1,17
Chien à jeun, bien portant..............	1,21
Chien à jeun et fébricitant...............	1,41
Homme bien portant (alimentation mixte)....	1,17

Ainsi, on le voit, quelle que soit la nature de l'alimentation, chez les herbivores aussi bien que chez les carnivores, pendant la digestion, pendant l'abstinence et même pendant la fièvre, le sang renferme toujours à peu près les mêmes proportions de sucre. Ces faits me semblent assez clairs pour réfuter les théories qui ont placé dans l'alimentation la source de la matière sucrée du sang et pour démontrer qu'il existe, au contraire, dans l'organisme vivant, une fonction glycogénique qui doit entretenir et régler la quantité de la matière sucrée dans le sang et la rendre indépendante des conditions variables de la digestion.

Je désire insister immédiatement sur l'indépendance qui existe entre l'alimentation et la quantité de sucre qui se trouve dans le sang. Si la composition du sang ou la proportion des matières qu'il renferme changeait au gré des caprices de l'alimentation, la nutrition ne serait plus qu'une transposition chimique directe des aliments, tandis que, au contraire, l'assimilation nutritive est un acte d'ordre physiologique et beaucoup plus complexe qu'on ne le croit généralement. Ce ne sont pas les substances alimentaires digérées qui servent *directement* à

la nutrition : elles ne sont que les matériaux nécessaires au travail organique de l'assimilation qui s'accomplit selon des lois fixes et indépendantes de la variabilité de la nourriture. Dans la suite de ces recherches, je montrerai, en effet, que les phénomènes de la digestion peuvent être séparés de ceux de l'assimilation, et qu'un animal peut dépérir par défaut de nutrition et mourir en quelque sorte de faim malgré l'intégrité des phénomènes digestifs.

Mais, quoi qu'il en soit de ces faits, sur lesquels nous reviendrons, je n'en veux, pour le moment, tirer qu'une seule conséquence, c'est que nous pouvons, dans nos études actuelles sur la glycémie, négliger ou écarter l'influence de l'alimentation, parce que la présence du sucre dans le sang se rattache avant tout à une source interne de matière sucrée qu'il s'agit pour nous de bien déterminer.

B. — *La glycémie a sa source dans l'organisme.*

Pour découvrir et démontrer expérimentalement la source du sucre dans le sang, nous suivrons une méthode physiologique simple et facile à comprendre. Nous analyserons le sang qui entre dans tous les organes, ainsi que celui qui en sort ; si le sang, à la sortie, est plus riche en sucre qu'à son entrée, c'est qu'il aura nécessairement traversé un organe formateur de matière sucrée.

J'ai annoncé dès longtemps que cet organe glycogénésique est le foie. Nous allons donner ici de nouveau cette démonstration en examinant la répartition de la matière sucrée dans le sang des diverses parties des systèmes artériel et veineux et en montrant : 1° que le sang artériel a une teneur en sucre sensiblement égale dans tout son parcours ; 2° que le sang veineux, au contraire, contient des quantités de sucre variables suivant les organes, mais toujours inférieures à celles du sang artériel ; 3° qu'un seul organe du corps fait exception à cette règle : c'est le

foie, qui nous montre le sang sortant par les veines sus-hépatiques plus riche en sucre que le sang qui y entre par la veine-porte ou par l'artère hépatique.

Cette étude, ainsi conçue, nous conduira d'une manière certaine à la solution du problème, mais à la condition d'être fondée sur une critique expérimentale sévère. C'est pourquoi je désire préalablement revenir en quelques mots sur la rigueur des méthodes et des procédés d'expérimentation que je mets en usage.

En parlant des conditions physiologiques dans lesquelles il faut se placer pour étudier la glycémie, j'ai précédemment insisté sur une règle essentielle, que j'appellerais volontiers le *principe de la comparaison simultanée,* à cause de son importance en Physiologie. Pour comparer la teneur en sucre des deux sangs pris dans différents vaisseaux, il faut que l'extraction en soit faite d'une manière absolument simultanée; si l'on procède autrement, on obtient des résultats qui ne sont point comparables. Ces résultats discordants sont soumis pourtant à des lois qu'il s'agit avant tout de déterminer, si l'on veut bien fixer les règles de l'analyse du sucre du sang. La première loi à connaître, c'est que le sucre augmente dans le sang toutes les fois qu'on pratique des hémorrhagies successives, surtout quand elles sont lentement produites. Ce fait général s'observe chez tous les animaux, qu'ils soient à jeun ou en digestion. Nous examinerons plus tard s'il y a lieu d'expliquer ces résultats par des conditions nouvelles de diffusion, par les changements de pression que la saignée apporte dans la tension vasculaire; pour le moment, je me borne à signaler ces faits et à en tirer cette conséquence pratique, qu'il ne faut jamais faire porter l'expérience comparative que sur des sangs extraits simultanément des vaisseaux.

Quant au procédé chimique de dosage du sucre que j'ai fait connaître précédemment, je me bornerai à rappeler que la coagulation du sang par le sulfate de soude et le

dosage par le liquide de Fehling constituent un procédé très-délicat qui me semble exempt de toute cause d'erreur. Je me suis assuré qu'il n'existe dans le sang traité par le sulfate de soude aucune matière autre que le sucre (glycose) qui puisse donner lieu à la réduction cuivrique; d'autre part, j'ai vérifié par une méthode de contrôle que le procédé est exact, et la formule que j'emploie donne une grande exactitude (à $\frac{1}{10000}$ près). Je citerai quelques chiffres comme exemples. Dans plusieurs échantillons de sang, dont le sucre avait été comparativement dosé, on a ajouté une quantité connue de sucre (sucre interverti), et l'on a essayé par le procédé du sulfate de soude et de la liqueur de Fehling, en faisant usage de la formule $\frac{8000}{n}$, si l'on retrouvait exactement la quantité de sucre ajoutée. Voici le résultat de cinq expériences de contrôle (1) :

---

(1) Voici le détail d'une de ces expériences :

A. On prend 15 grammes de sang plus 15 grammes de sulfate de soude auxquels on ajoute 5 centimètres cubes d'eau renfermant 5 milligrammes de sucre (sucre interverti).

B. D'autre part, on a 15 grammes du même sang, auxquels on ajoute 15 grammes de sulfate de soude plus 5 centimètres cubes d'eau distillée.

Appelant A le premier mélange et B le second, on trouve que 1 centimètre cube du liquide de Fehling est décoloré par $3^{cc},5$ de la liqueur A (sucrée) ou par 7 centimètres cubes de la liqueur B.

Comme les richesses sont en raison inverse des volumes de liquides employés, les richesses doivent être entre elles comme $\frac{3,5}{7,0}$ ou comme $\frac{1}{2}$. Si nous appliquons la formule $S = \frac{8000}{n}$, nous trouvons

Pour A............	^{gr} 2,20 de sucre pour 1000
Et pour B.	1,14 »

nombres qui sont sensiblement entre eux comme $\frac{2}{1}$.

En effet, $1,14 \times 2 = 2,28$; or $2,28 - 2,20 = 0,08$. L'écart est donc ici de $0^{gr},08$ pour 1000, quantité négligeable dans les conditions expérimentales où l'on peut se trouver.

La concordance entre le rapport des chiffres et celui des richesses trouvées pourrait donc indiquer à la fois l'exactitude du procédé et la valeur comparative de la formule.

vons, dans quatre analyses comparatives et simultanées de sang artériel, les résultats suivants :

		Pour 1000. gr
1re expérience, sang des artères.	crurale.......	1,21
	carotide......	1,21
2e expérience, sang des artères.	crurale.......	1,30
	carotide......	1,30
3e expérience, sang des artères.	crurale droite..	1,04
	crurale gauche.	1,03
4e expérience, sang des artères.	aorte........	1,14
	crurale.......	1,14

Nous pouvons donc conclure, de ce qui précède, qu'à un moment donné il y a égalité dans la teneur en sucre du sang considéré dans les divers points du système artériel. Nous voyons, en outre, qu'à l'état ordinaire cette richesse en sucre du sang artériel oscille entre 1 et 1gr,50 pour 1000 (1). Toutefois il faut rappeler ici ce fait important, que la quantité de sucre augmente à mesure que l'on fait subir à l'animal des hémorrhagies lentes et successives. On peut alors trouver quelques oscillations entre les divers sangs artériels. Nous citerons quelques exemples :

Sur un chien, on retire du sang de l'artère crurale que l'on dose immédiatement et l'on trouve 1gr,30 de sucre pour 1000. Trois heures après ce premier dosage, l'animal ayant d'ailleurs subi de nouvelles hémorrhagies, on trouve dans le sang de la même artère 1gr,50 et dans le sang de l'artère carotide 1gr,45 pour 1000.

Sur un autre chien un premier dosage donne 1gr,41 pour 1000 dans le sang de l'artère crurale. Plus tard,

---

(1) On trouve parfois exceptionnellement des nombres plus forts. Récemment, j'ai rencontré un chien nourri de viande, paraissant bien portant, n'ayant encore subi aucune expérience, qui m'a donné pour teneur *de son sang carotidien* 2 grammes pour 1000.

lorque l'animal est, pour ainsi dire, épuisé par diverses opérations et par des prises de sang successives, on trouve 1gr,73 pour 1000 dans le sang de la même artère.

Sur un jeune chien on dose le sang de l'artère crurale et l'on trouve 1gr,17 de sucre pour 1000. On laisse couler ensuite le sang de l'artère dans le dessein de faire périr l'animal d'hémorrhagie; mais il ne meurt pas : un caillot se forme et le chien reste, respirant lentement, plus de deux heures étendu sur la gouttière à expérience. Alors on reprend du sang dans la même artère crurale et l'on trouve le chiffre énorme de 5gr,33 pour 1000. A cette dose de sucre dans le sang, les animaux sont toujours diabétiques; mais ici l'abondance de l'hémorrhagie avait arrêté la sécrétion urinaire, ce qui avait été sans doute une nouvelle condition favorable à l'accumulation du sucre dans le sang.

Nous devons retenir, dès à présent, ce fait remarquable de l'augmentation du sucre dans le sang à la suite des hémorrhagies. On ne saurait l'expliquer par les conditions de l'alimentation, car cette augmentation du sucre survient chez des chiens nourris de viande ou à jeun. Il s'agit donc bien là d'une source intérieure de sucre dont la production se trouve excitée et exagérée par des conditions particulières de l'organisme.

2° *Dans le système veineux général, la proportion de sucre est variable, mais toujours inférieure à celle du sang artériel.*

PREMIÈRE SÉRIE D'EXPÉRIENCES. *Comparaison du sang artériel et veineux dans les membres.* — Pour le *membre postérieur,* nous faisons l'extraction simultanée du sang dans l'artère et dans la veine crurale. Nous avons suivi deux procédés opératoires.

Dans le premier, après avoir découvert les vaisseaux cru-

[redacted]

raux dans le pli de l'aine, nous avons extrait rapidement et successivement le sang par le bout périphérique de la veine et par le bout central de l'artère, et nous avons fait immédiatement le dosage comparatif du sucre.

Sur trois chiens opérés par ce procédé, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Sucre pour 1000 dans le sang artériel.	Sucre pour 1000 dans le sang veineux.
	gr	gr
1er chien	1,45	0,73
2e chien	1,24	0,99
3e chien	1,17	0,88

Dans le second procédé, auquel nous donnons la préférence, nous recueillons encore simultanément les deux sangs artériel et veineux. A cet effet, nous plaçons une ligature sur l'artère et la veine crurales ; puis nous introduisons au-dessus de la ligature, dans le bout central de l'artère et dans le bout central de la veine, deux tubes ou deux sondes que nous faisons pénétrer à 5 ou 6 centimètres jusque dans les artère et veine iliaques primitives. Alors, à l'aide de deux seringues, nous faisons l'aspiration simultanée du sang artériel et du sang veineux.

Sur cinq chiens opérés de cette façon, voici les résultats fournis par l'expérience :

	Sucre pour 1000 dans le sang artériel.	Sucre pour 1000 dans le sang veineux.
	gr	gr
1er chien	1,24	0,96
2e chien	1,00	0,88
3e chien	1,10	1,08
4e chien	1,17	0,95
5e chien	1,30	1,02

Dans le membre antérieur, le sang veineux se montre

également plus pauvre en sucre que le sang artériel. Dans une expérience comparative sur les deux sangs, nous avons trouvé 1^{gr},22 pour 1000 de sucre dans le sang de l'artère et 1^{gr},09 dans le sang de la veine.

Nous n'avons pas observé que l'abouchement du canal thoracique dans la veine sous-clavière gauche apportât un changement sensible dans le rapport de la richesse sucrée des deux sangs ([1]).

Ainsi, dans les membres, le sucre se détruit, puisque le sang veineux qui en revient est plus pauvre en sucre que le sang artériel qui y pénètre. Nons n'avons pas constaté que l'état de repos ou de contraction des muscles amenât des changements sensibles dans le rapport des quantités de sucre du sang artériel et veineux.

Deuxième série d'expériences. *Comparaison du sang veineux de la tête et de divers organes.* — Nous avons comparé le sang artériel des carotides avec le sang veineux des jugulaires externes.

Sur trois chiens, nous avons trouvé :

	Sucre pour 1000	
	dans l'artère carotide.	dans la veine jugulaire.
	gr	gr
1er chien	1,10	0,67
2e chien	1,10	0,83
3e chien	1,51	0,95

Le sang veineux qui revient du cerveau est plus pauvre en sucre que le sucre artériel.

Sur un chien dont la glycémie avait augmenté par suite d'opérations et d'hémorrhagies antérieures, nous avons extrait le sang des sinus de la dure-mère à l'aide d'un tro-

([1]) Le chyle et la lymphe sont en général moins riches en sucre que le sang artériel recueillis et examinés simultanément.

[redacted]

cart, en perforant le torcular ou pressoir d'Hérophile; nous avons obtenu, pour 1000 de sang :

$1^{gr},21$ de sucre dans le sang veineux des sinus rachidiens.
$1,35$ de sucre dans le sang veineux des sinus de la dure-mère.
$2,70$ de sucre dans le sang artériel [1].

Le sang veineux qui revient des intestins et de la rate est également moins riche en sucre que le sang artériel. Nous avons trouvé :

$0^{gr},83$ et $0^{gr},90$ dans le sang de la veine-porte, le sang artériel donnant $1^{gr},30$ pour 1000.

Le sang veineux rénal est également plus pauvre en sucre que le sang artériel correspondant.

Ainsi cette seconde série d'expériences nous conduit aux mêmes conclusions que la première relativement à l'appauvrissement du sang veineux.

Notons encore que dans l'état normal, chez les animaux vigoureux, la teneur du sang veineux oscille environ de $0^{gr},60$ à 1 gramme pour 1000. Toutefois nous devons rappeler ici les considérations que nous avons présentées à propos du sang artériel. Les analyses des sangs artériel et veineux doivent toujours être simultanées ; car l'état physiologique dans lequel se trouvent les animaux exerce ici une influence, non-seulement sur la proportion du sucre du sang, mais aussi sur le rapport des quantités de matière sucrée des deux sangs artériel et veineux. Quand les animaux sont bien nourris et vivaces, la richesse du sang en sucre est, en général, à son *minimum* et la différence entre le sang artériel et veineux est la plus faible. Quand l'animal a éprouvé des pertes de sang modérées, on

---

[1] Dans le liquide céphalorachidien, on a trouvé 1 gramme pour 1000 de sucre.

voit généralement augmenter la quantité absolue du sucre, ainsi que les différences entre le sang artériel et veineux. Enfin, quand l'animal a éprouvé de grandes perturbations par suite d'opérations ou d'hémorrhagies successives, l'égalité au point de vue du sucre tend à s'établir dans les divers vaisseaux sanguins. Les anesthésiques exercent une action dans le même sens. A jeun, la proportion de sucre est généralement plus faible qu'au moment de la digestion, surtout à la fin de la digestion intestinale.

En résumé, nous pouvons conclure que normalement le sang veineux des membres, du tronc, des intestins et de diverses glandes contient moins de sucre que le sang artériel correspondant; de sorte que la substance sucrée se détruit dans tous ces organes, en proportions sans doute variables, mais assez difficiles à déterminer.

Nous allons prouver maintenant qu'il n'y a dans le corps qu'un seul organe qui fasse exception à cette règle : c'est le foie, qui, au lieu d'appauvrir en sucre le sang qui le traverse, l'enrichit, au contraire, de cette substance qu'il déverse dans l'organisme d'une manière constante.

3° *Le sang des veines sus-hépatiques est plus sucré que le sang artériel et que le sang de la veine-porte.*

Expériences anciennes. — Dans mes premiers travaux sur la glycogénie animale, j'ai déjà donné, pour preuve de la formation du sucre dans le foie, ce fait que le sang émergeant des veines sus-hépatiques renferme plus de sucre que celui qui entre dans l'organe par la veine-porte et par l'artère hépatique [1]. A cette époque, je faisais l'expérience sur un animal vivant ou venant d'être sacrifié par la section du bulbe rachidien. Je pratiquais la

[1] *Voir* mes *Leçons de Physiologie expérimentale appliquée à la Médecine;* 1855.

ligature de la veine-porte à son entrée dans le foie, puis j'ouvrais largement l'abdomen et je recueillais séparément le sang des veines sus-hépatiques et celui qui s'était accumulé dans la veine-porte devenue turgescente au-dessous de sa ligature. Je constatais de cette manière que le sang des veines sus-hépatiques donnait jusqu'à 7 grammes de sucre pour 1000 par la fermentation avec la levûre de bière, tandis que le sang de la veine-porte ne dégageait pas de gaz et ne fermentait pas d'une manière appréciable ([1]).

Des analyses faites ultérieurement par le procédé plus sensible du sulfate de soude et de la liqueur de Fehling me donnèrent, dans les mêmes circonstances, de 3 à 7 grammes de sucre pour 1000 dans le sang sus-hépatique et de $0^{gr},60$ à $0^{gr},80$ pour la veine-porte, le sang artériel en renfermant de 1 gramme à $1^{gr},50$ pour 1000.

Ainsi, quand je recueillais le sang du foie après avoir lié la veine-porte et ouvert largement l'abdomen, je trouvais que le sang des veines sus-hépatiques est incomparablement plus sucré que le sang des artères et que celui qui vient de l'intestin par la veine-porte, la quantité de sucre pouvant être nulle ou négligeable dans ce dernier sang.

Mais lorsque, plus tard, j'eus découvert qu'après la mort le sucre se détruit rapidement dans le sang des vaisseaux, tandis qu'il continue à se former dans le foie, je reconnus que le procédé opératoire décrit ci-dessus était défectueux et qu'il fallait le remplacer par une autre manière d'opérer qui permît d'arriver aux veines hépatiques sans troubler aussi profondément la circulation hépatique ou la circulation générale.

([1]) D'où l'on pouvait conclure d'une manière générale que la quantité de sucre dans la veine-porte était nulle ou négligeable relativement à celle que renfermaient les veines sus-hépatiques. *Voir* à ce sujet les *Analyses confirmatives* de Lehmann, Leconte, Poggiale, etc.; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences;* et mes *Leçons de Physiologie expérimentale appliquée à la Médecine*, p. 479; 1855.

Expériences nouvelles : le sang de la veine cave inférieure s'enrichit subitement en sucre, avant d'entrer dans le cœur, au niveau du déversement des veines sus-hépatiques. — Le procédé opératoire nouveau auquel je me suis arrêté aujourd'hui a pour but d'établir que, sur un animal vivant dont la circulation reste normale, le sang qui sort par les veines sus-hépatiques dépasse par sa richesse en sucre le sang artériel et tous les sangs veineux des autres organes.

Pour extraire sur le vivant le sang des veines sus-hépatiques, je pénètre dans la veine cave au moyen du cathétérisme vasculaire avec une sonde de gomme élastique que j'introduis, soit de haut en bas par la veine jugulaire externe droite, soit de bas en haut par la veine crurale. A l'aide de ce mode opératoire, j'ai pu voir non-seulement que le sang des veines sus-hépatiques est le sang le plus sucré du corps, mais que le sang des veines caves supérieure et inférieure ne reçoit aucune autre source de matière sucrée.

Veine cave supérieure. — Sur un jeune chien de forte taille et en digestion de viande, on ouvre la veine jugulaire externe et l'on recueille 25 grammes de sang; le dosage donne $0^{gr},91$ de sucre pour 1000. Par la plaie de la même veine, on fait pénétrer une sonde de gomme élastique que l'on pousse dans la veine cave supérieure jusqu'au-dessous du tronc brachyocéphalique veineux; puis on aspire à l'aide d'une seringue 25 grammes de sang que l'on analyse immédiatement. On trouve $0^{gr},90$ pour 1000 de sucre, ce qui est un nombre identique à celui de la veine jugulaire.

Cette expérience est importante, parce que le sang de la veine cave supérieure dans le point où nous l'avons pris ne représente pas seulement le sang veineux de la tête et des membres, mais il contient en outre le chyle qui est venu s'y déverser par le canal thoracique dans la veine

sous-clavière gauche. On voit ainsi que le déversement du chyle n'a pas été une source d'enrichissement en sucre pour le sang de la veine cave supérieure. En effet, la lymphe et le chyle contiennent du sucre qui, comme celui du sang veineux, provient du sang artériel dans le réseau capillaire, et l'absorption du sucre dans l'intestin s'opère spécialement, ainsi qu'on le sait, par les rameaux de la veine-porte.

Lorsqu'on extrait le chyle ou la lymphe par des fistules appliquées au canal thoracique, on peut, ainsi que nous l'avons constaté nous-mêmes, obtenir des chiffres de sucre assez forts, quoique au-dessous de ceux du sang artériel pris au même moment ([1]); mais on se trouve alors dans des conditions qui ne sont pas absolument normales.

L'ouverture d'un vaisseau du système circulatoire, sur l'animal vivant, amène toujours une suractivité locale dans la circulation et dans l'absorption des liquides; c'est pourquoi, pour rester dans les conditions strictement physiologiques, il faut éviter, autant que possible, de recueillir les liquides de cette manière. Nous préférons, ainsi que nous l'avons dit, pénétrer à l'aide d'une sonde dans un gros vaisseau, que l'on ferme par une ligature, de manière que le mouvement sanguin dans le point où l'on opère n'éprouve ni retard ni accélération notables dans son cours.

Toutes ces expériences, on le voit, ne demandent pas seulement l'exactitude des procédés de dosage de la matière sucrée, mais elles exigent encore des conditions opératoires très-délicates. Nous insistons toujours sur ces conditions spéciales, afin de prémunir les expérimentateurs contre les

---

([1]) Sur un chien en digestion de viande, nous avons extrait 15 grammes de chyle du canal thoracique, l'animal venant d'être sacrifié; nous avons trouvé $1^{gr},34$ pour 1000 de sucre. Sur un autre chien en pleine digestion, nous avons extrait le chyle au moyen d'une fistule pratiquée au canal thoracique à son abouchement dans la veine sous-clavière. Le dosage a donné $1^{gr},70$ pour 1000 de sucre.

causes d'erreur si nombreuses qui les entourent, et afin d'éviter, par une bonne critique des procédés opératoires, les contradictions expérimentales qui sont aujourd'hui un des principaux obstacles à la marche de la science physiologique.

En résumé, nous avons vu, par les résultats qui précèdent, que le sang de la veine cave supérieure n'apporte au cœur que du sang pauvre en sucre. Il n'en est pas de même pour la veine cave inférieure, ainsi que nous allons le voir.

Veine cave inférieure. — Au moment où la veine cave inférieure se constitue dans le bassin par la réunion des veines iliaques primitives, elle contient, ainsi que nous le savons déjà, du sang qui est moins sucré que le sang artériel correspondant. En remontant plus haut jusqu'au niveau de l'abouchement des veines rénales, on trouve encore le sang veineux inférieur pour sa teneur en sucre au sang de l'aorte; mais, au niveau du déversement des veines sus-hépatiques, le sang de la veine cave s'enrichit subitement en sucre, de manière à établir l'équilibre sucré entre le sang artériel et le sang veineux.

L'expérience à l'aide de laquelle je démontre ce résultat capital, qui suffit à lui seul pour prouver la fonction glycogénésique du foie, est des plus simples et n'apporte aucun trouble notable dans la circulation hépatique.

Elle s'accomplit à l'aide du procédé opératoire que nous avons déjà indiqué pour faire l'analyse comparative des sangs artériels et veineux du membre postérieur. On découvre et l'on incise les vaisseaux cruraux dans le pli de l'aine; on introduit dans le bout supérieur de la veine crurale une sonde en gomme élastique que l'on pousse avec les précautions convenables jusqu'au niveau du déversement des veines sus-hépatiques dans la veine cave, un peu au-dessus du diaphragme. Alors on aspire lentement avec une seringue la quantité de sang dont on veut faire l'ana-

lyse relativement à sa teneur en sucre. La partie difficile de l'opération est de savoir quand on est arrivé au niveau des veines sus-hépatiques. J'ai remarqué qu'en général on y est parvenu lorsqu'on a enfoncé une longueur de sonde pouvant être mesurée du pli de l'aine droit jusqu'à la base de l'appendice xyphoïde. Si l'animal est calme et que la circulation veineuse ne soit point troublée par les efforts respiratoires ou par des mouvements violents, on obtient des résultats très-nets dans le dosage comparatif du sang de la veine cave à diverses hauteurs; mais, pour plus de certitude dans l'opération et pour empêcher les reflux par en bas du sang hépatique dans la veine cave, on peut pratiquer une petite ouverture aux parois abdominales immédiatement au-dessous et dans l'angle de la dernière fausse côte. Avec l'index de la main gauche porté sur la veine cave au-dessus de l'insertion des veines rénales, on peut alors reconnaître et diriger l'extrémité de la sonde et empêcher par une compression ménagée les reflux sanguins, de manière à obtenir le sang des veines sus-hépatiques sans mélange de celui des parties inférieures de la veine cave.

Nous citerons, parmi un grand nombre d'expériences toutes faites sur des chiens un certain nombre de résultats qui sont des plus décisifs.

Première expérience.	Sucre pour 1000.
Sang de la veine cave infér., dans le bassin........	gr 0,88
Sang de la veine cave infér., au niveau des veines rénales..................................	1,00
Sang de la veine cave infér., au niveau des veines sus-hépatiques..............................	2,66

Deuxième expérience.

Sang de la veine cave inf., au-dessous des veines rénales....................................	1,08
Sang de la veine cave inf., au niveau des veines sus-hépatiques..................................	2,00

Troisième expérience.

Sang de la veine cave inf., au niveau des veines sus-hépatiques	2,05 à 3
Sang artériel	1,70

Au lieu de pénétrer par la veine crurale pour arriver aux veines sus-hépatiques, on peut encore, ainsi que nous l'avons fait, pénétrer par la veine jugulaire externe droite et descendre de là dans la veine cave inférieure jusqu'au dessous du cœur ou bien pénétrer dans le cœur lui-même en pratiquant le cathétérisme du ventricule à l'aide d'une sonde appropriée.

Voici les résultats de quelques expériences, obtenus par ce dernier mode opératoire :

Première expérience.

	Sucre pour 100.
	gr
Sang de la veine jugulaire	0,67
Sang du cœur droit	1,56
Sang artériel	1,06

Deuxième expérience.

Sang artériel	1,17
Sang du ventricule droit	1,81

Troisième expérience.

Sang de la veine jugulaire droite	0,91
Sang de la veine cave supérieure	0,90
Sang de la carotide droite	1,10
Sang du cœur droit	1,25

Ainsi, on le voit, au niveau de l'abouchement des veines sus-hépatiques dans la veine cave inférieure, la teneur en sucre du sang augmente subitement de plus du double. Souvent on voit cette augmentation déjà manifeste dans la veine cave abdominale, mais cela tient à des reflux du sang

hépatiques produits par les mouvements respiratoires, et non au mélange du sang veineux rénal qui, de même que le sang de la veine cave, est plus pauvre en sucre que le sang artériel.

Le sang pur des veines sus-hépatiques est, au contraire, plus riche en sucre que le sang artériel, ainsi que nous le voyons dans la troisième expérience de la première série; mais, comme il arrive que ce sang hépatique se mélange avec celui des veines caves inférieure et supérieure, qui sont plus pauvres en sucre, il en résulte qu'il subit une dilution qui donne au sang du ventricule droit à peu près la teneur en sucre de celui du ventricule gauche; ce qui prouverait que le poumon n'agirait pas comme les capillaires généraux, et ne provoquerait qu'une destruction très-peu sensible du sucre.

Conclusion. — Nous avons suivi le plan que nous nous étions tracé; nous avons localisé la formation du sucre. Nous sommes remonté à la source du sucre du sang, et nous avons vu que la glycémie prend son origine dans une fonction glycogénésique du foie. Le sucre, qui se détruit partout dans le corps, se régénère donc en même temps dans le tissu hépatique d'une manière constante.

Nous verrons ultérieurement que toutes les oscillations de la glycémie sont liées à la fonction glycogénésique hépatique. Quand le déversement sucré du foie dans le sang s'accroît, la glycémie augmente et l'animal peut devenir diabétique; quand elle diminue ou cesse, la glycémie s'atténue ou s'éteint, entraînant souvent à sa suite les symptômes les plus graves et la mort. Mais, avant de suivre toutes les conséquences de ces variations dans le phénomène glycémique, il importe d'aborder le problème physiologique lui-même et d'étudier le mécanisme de la fonction glycogénésique du foie. Ce sera l'objet des recherches expérimentales qui vont suivre.

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS DU CARBONE QUE L'ON RENCONTRE DANS LES MÉTÉORITES;

PAR M. J.-LAWRENCE SMITH.

De tous les corps simples ou composés qui constituent les météorites, le carbone est celui qui a été le moins étudié, qui a provoqué le moins de recherches. Cela tient à ce que la quantité de matière dont dispose le chimiste est très-minime. C'est là un empêchement regrettable, car s'il est un corps qui, plus que tout autre, réclame l'attention, et dont le rôle, soit comme élément, soit dans ses combinaisons infinies avec d'autres substances, excite l'étonnement, c'est bien le carbone.

En son état primitif, nous le voyons dans le diamant des Indes orientales, du Brésil et du Cap de Bonne-Espérance dur, cristallisé et brillant. On le trouve sous forme de masses également dures, mais irrégulières et presque opaques, que l'on ne doit pas confondre avec le diamant.

On retrouve le carbone sous forme de graphite en cristaux brillants, noirs, onctueux, doux au toucher et, bien que sous cette forme il soit quelquefois d'un tissu serré ou d'un grain fin, il n'en est pas moins toujours doux et onctueux. Il se présente également avec l'aspect rude et irrégulier du coke, changé quelquefois en un corps plus moelleux, ressemblant au graphite, mais différent physiquement aussi bien que dans quelques-unes de ses propriétés chimiques.

Les dépôts immenses d'anthracite fournissent encore du carbone sous une autre forme; enfin le résultat de la dé-

composition des corps organiques donne toute une liste de formes différentes de carbone provenant, soit de la combustion incomplète des hydrocarbures, soit du passage à travers des tuyaux chauffés au rouge de vapeurs d'hydrocarbure, de chloride de carbone, de sulfure de carbone, etc.; soit enfin de la décomposition de substances pareilles à l'acide carbonique, aux carbures de bore, de fer, de manganèse, etc.

Ces carbones, de formes diverses, ont entre eux quelques différences chimiques plus ou moins accentuées, qui ont attiré l'attention des chimistes, mais que personne, si ce n'est M. Berthelot, n'a étudiées avec beaucoup de soin ou de succès. Cela tient en partie à l'absence de méthodes convenables, ce qui rend leur étude difficile.

M. Berthelot a cependant obtenu quelques résultats à ce sujet, en profitant de l'effet oxydant que produit sur le carbone un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse. Cet effet avait été déjà signalé, en 1860 [1], par M. B.-C. Brodie, qui l'avait remarqué dans des expériences sur le graphite, au moyen desquelles ce savant produisit, pour la première fois, le composé connu sous le nom d'*oxyde graphitique*.

M. Berthelot opéra de la même manière sur un grand nombre de spécimens de carbone, depuis le diamant jusqu'au noir de fumée, comprenant une importante variété de carbones préparés artificiellement, et il a certainement mis à découvert six ou huit caractères chimiques plus ou moins distincts de ces différents carbones. On trouve le détail complet de ces recherches dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, pour 1870, vol. XIX, page 392, et 1873, vol. XXX, page 419.

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, april, p. 6.

Les dissemblances physiques qui existent entre quelques-uns de ces carbones sont bien connues; il n'y en a pas de plus remarquable que celle de leurs chaleurs spécifiques, quoique, sous ce rapport, il ne soit pas le seul dans ce cas parmi les corps connus sous le nom d'*éléments;* et, en effet, des substances telles que le silicium et le bore s'en rapprochent en leurs différents états allotropiques.

Malgré les expériences récentes de M. Weber, démontrant que, dans de certaines conditions, ils ne font pas exception à la loi de Dulong et Petit, ces corps occupent encore un rang à part, par rapport à leurs chaleurs spécifiques; le carbone en diffère, non-seulement en ce qu'il présente une diversité très-rare et singulière de conditions allotropiques, mais parce qu'il occupe une position prééminente au point de vue des phénomènes connus sous le nom d'*isomérisme,* de *polymérisme* et de *métamérisme.* On serait tenté de retirer ce corps du rang des simples éléments et de l'appeler un corps *protée*, produisant des substances de formes et de variétés innombrables, en combinaison avec un nombre très-limité d'éléments.

On attache un intérêt d'autant plus grand au carbone, qu'il est considéré comme tenant un rang supérieur dans le règne organique, si bien que quelques observateurs des plus sagaces, quelques investigateurs des plus savants, prétendent qu'il n'existe pas de carbone minéral, parmi les roches de notre globe, et que partout où on le trouve, soit sous forme de graphite, de diamant, ou de charbon, il n'est qu'un produit provenant de quelque matière organique décomposée, matière dans laquelle il a joué son premier rôle dans l'économie de la nature.

Un intérêt plus saisissant s'est porté sur le carbone, depuis qu'une nouvelle science, la Chimie céleste, a attiré l'attention des savants; mais nous ne sommes pas réduits à chercher à connaître le carbone céleste dans cette forme

ténue, qu'on ne peut découvrir qu'au moyen d'instruments astronomiques, et qu'on ne peut manier; des *masses* de matière viennent, en effet, de temps en temps, heurter notre globe, et nous apportent des échantillons de carbone pur, qui sollicitent notre examen, quoique nous soyons bien embarrassés pour savoir d'où viennent ces masses de matière et ce qu'elles sont, si elles ne représentent que de la matière minérale, ou si elles sont des messagers venant de mondes lointains pour nous révéler l'existence d'une vie dans d'autres planètes, ou dans d'autres systèmes de planètes.

On ne doit pas plus négliger l'examen de ces petites lignes que l'on trouve tracées sur les météorites, que l'examen des traces de vie *primitive*, que l'on remarque sur les couches des roches, lorsqu'on examine la structure de notre globe; et bien que je ne veuille pas m'arroger des éloges qui ne me sont pas dus, au sujet de la véritable manière d'étudier les météorites, je dois dire cependant que je crois avoir indiqué dans mes Mémoires publiés en 1855 (*American Journal Science*), d'une façon plus évidente qu'on ne l'avait fait auparavant, quelle était la véritable méthode d'étudier ces corps, pour arriver à des résultats scientifiques exacts et importants.

Il est évident que l'astronome, le physicien, le minéralogiste et le chimiste ne peuvent obtenir des données utiles qu'autant qu'ils respectent les travaux propres à chacun d'eux dans l'application des faits qui démontrent la chute et font connaître la structure des météorites.

C'est pourquoi, dans tout ce que j'ai fait à ce sujet, tous mes efforts ont tendu à pratiquer ces principes; et dans ce Mémoire, je me borne à traiter de quelques particularités du carbone des météorites et à développer quelques nouveaux faits qui s'y rattachent.

Des météorites carbonifères.

Il y a quelques météorites bien connues dont on a observé la chute et que, communément, on appelle *météorites carbonifères*, à cause de leur aspect et parce qu'elles contiennent une petite quantité de carbone, bien que toutefois cette petite quantité de carbone ne suffise pas à expliquer leur couleur; peut-être le nom de *météorites mélanotiques* leur conviendrait-il mieux afin de les distinguer des météorites de pierre ou de fer. On n'en connaît encore que quatre, provenant des chutes suivantes : Alais, en 1806; Kold-Bokeveldt, en 1838; Kaba, en 1857, et Orgueil, en 1864. Elles contiennent respectivement environ 3 — 2 — 0,6 et 6 pour 100 de matière carbonifère.

Je voudrais remarquer ici que celles d'Alais, de Kold-Bokeveldt et d'Orgueil ont, entre elles, plus de rapports que celle de Kaba n'en a avec aucune d'elles; mais un fait très-frappant qu'on observe dans chacune des formes, c'est que les matières minérales qui dominent dans ces météorites sont à peu près dans les proportions qui suivent :

	Alais par Berg.	Kold-Bokeveldt par Harris.	Kaba par Wöhler.	Orgueil par Pisani.
Silice.	31,22	30,80	34,24	26,08
Magnésie	22,21	22,20	22,39	17,00
Protoxyde de fer.	29,03	29,94	26,20	29,60

Si nous comparons maintenant ces divers éléments minéraux avec ceux qui dominent dans des météorites pierreuses bien connues, il se présente un fait très-frappant, et que ceux qui se livrent à l'étude comparée de ces corps

ne prennent ordinairement pas en considération; il ressort des tableaux ci-après :

	Chassigny.	Château-Renard.	Harrison County.
Silice	35,30	38,13	47,30
Magnésie	31,76	77,67	24,53
Protoxyde de fer..	26,70	29,44	28,03

	Concord.	Danville.	Searsmont.
Silice	47,30	50,08	40,61
Magnésie	24,53	20,14	36,34
Protoxyde de fer..	28,02	10,85	19,21

On voit, d'après ces tableaux, que, déduction faite de la petite quantité de carbone que contiennent les météorites noires, la masse de matière minérale dont elles sont composées est à peu près la même que celle qui appartient à ce qu'on appelle le type ordinaire des météorites pierreuses, et la matière minérale à laquelle appartiennent ces corps doit nécessairement être la même dans les deux genres de météorites, c'est-à-dire l'olivine et le pyroxène, différant seulement en ce que la pâte de ces minéraux est plus ou moins compacte.

Si nous lisons les écrits de quelques-uns des savants qui s'occupent de l'étude de ces corps, nous remarquons qu'ils attachent peu d'importance à ces faits. Nous voyons, par exemple, M. Meunier, dans un article sur l'*origine des météorites*, publié dans le *Cosmos*, déc. 1869, s'étonner de ce que je considère l'uniformité circonscrite de la composition des météorites comme une preuve d'une origine cosmique de ces corps, tant au sujet du globe ou des globes dont ils proviennent qu'à l'égard de leur composition rocheuse.

Son opinion à ce sujet était tellement opposée à la mienne, qu'il dit, page 9 :

« Bien loin, en effet, que les météorites montrent toutes ensemble une si exacte ressemblance, on constate entre le fer météorique, la pierre péridotique, les pierres alumineuses et les masses charbonneuses, des différences *aussi grandes qu'entre les roches terrestres les plus diverses.* »

Or cette assertion comprendrait la nomenclature entière des roches et des dépôts sédimentaires, depuis le basalte et le granit, jusqu'aux dépôts crétacés et tertiaires.

Qu'on jette les yeux sur le tableau ci-dessus et qu'on me dise ensuite si, oui ou non, l'on aperçoit une différence si énorme dans les composés minéraux des différentes météorites quis'y trouvent énumérées et qui représentent pourtant les deux points extrêmes de ces corps quant à leurs propriétés extérieures.

On sait bien que trois ou quatre minéraux représentent la grande masse des composés de toutes les météorites dans des proportions variées, soit : le fer nickelifère, l'olivine, le pyroxène et l'anorthite, surtout les trois premiers.

Quand on étudie avec soin les météorites purement ferrugineuses, on doit reconnaître que ce sont de grands groupes des particules métalliques qu'on trouve dans toutes les météorites pierreuses, sans même en excepter les météorites carbonifères.

Les météorites d'Orgueil et de Rhoda sont les seules jusqu'à présent dans lesquelles on n'ait pas rencontré de preuves évidentes de la présence de fer nickelifère; nous trouvons cependant dans celle d'Orgueil presque 3 pour 100 d'oxydes de nickel et de cobalt.

Mon but, dans ce Mémoire, n'est pourtant pas de discuter longuement les rapports généraux internes de ces corps entre eux : car j'aurai peut-être l'occasion de le faire

une autre fois, d'une manière plus développée. Je désire seulement faire observer que, bien que les météorites carbonifères soient noires et susceptibles de se pulvériser, elles ne sont pourtant pas sans similitude avec les météorites ordinaires, quant aux matières minérales qui les composent, et je démontrerai que, même dans leur composé carbonifère, elles se rapprochent beaucoup des météorites ferrugineuses.

Le carbone graphitique dans les fers météoriques.

Depuis le jour où l'on a examiné la constitution intérieure de cette classe de météorites au moyen de sections qu'on a faites au travers, afin d'exposer aux regards le centre même de ces masses compactes de métal, on a observé des concrétions gangliformes à l'intérieur; celle qu'on rencontrait le plus souvent était un protosulfure de fer (troïlite) qui occupe des cavités complétement ovoïdes; ces concrétions de troïlite sont quelquefois entourées à l'extérieur d'une couche mince de matière minérale d'une couleur plus claire, dont j'ai souvent mentionné la présence dans mes divers travaux sur les météorites. On trouve aussi ce corps, connu sous le nom de *schreibersite,* seul dans des masses concrètes : alors il se présente généralement sous forme angulaire ou en lamelles.

On trouve également des concrétions composées de carbone, dans le genre du graphite, moins fréquemment il est vrai, mais elles sont encore plus remarquables; de même que la troïlite qui, du reste, les contamine plus ou moins; elles forment ordinairement des masses irrégulières ovoïdes.

J'ai particulièrement examiné les fers de Toluca, de Cranbourne, de Dekalb et de Sevier; j'ai fait une étude

spéciale des deux derniers ; le dernier m'a fourni la plus grande quantité de rognons.

Caractères des rognons graphitiques.

Ces concrétions diffèrent plus ou moins par l'aspect : l'ensemble de leur composition est cependant identique.

J'appelle particulièrement l'attention sur le grand rognon pris au centre même du fer de Sevier, le plus grand de tous ceux que j'ai examinés et peut-être de tous ceux qu'on ait jamais connus. Une section à travers le grand diamètre a 60 millimètres de longueur et de 20 à 35 millimètres dans les autres sens ; on l'a retiré du fer dans tout son entier et sans le détériorer aucunement.

Avant d'être coupé, il pesait 92 grammes ; il est d'une forme pyramidale, plat d'un côté et tant soit peu oblong à la surface ; il est d'une couleur noir de plomb, sauf en quelques petits endroits de sa surface, où se trouve un peu de troïlite de la couleur du bronze. Le tissu en est remarquablement serré et compacte, et on le coupe facilement à l'aide d'une scie, à moins que l'outil ne rencontre les parcelles de troïlite qu'il renferme.

Il ressemble, par ses fissures et par sa poussière, au graphite à grains serrés de Borrowdale, dans le Cumberland (Angleterre), et l'on ne peut le comparer au graphite qui provient de Ceylan, non plus qu'à celui que l'on trouve quelquefois dans certaines espèces de fonte de fer.

Voici comment se présente le rognon lorsqu'on l'examine en partant de la circonférence et en allant au centre.

Un cinquième environ de la circonférence de la section se compose de troïlite, avec une épaisseur de 1 millimètre. Le reste de la section a toute l'apparence du graphite dont j'ai déjà parlé, à l'exception de quelques taches. On y

trouve une petite masse de troïlite ressemblant un peu, par la forme, à celui du nodule entier; elle a 10 millimètres de longueur sur 5 millimètres environ de largeur. Elle ne forme pas continuité à partir de la circonférence jusqu'au centre; la partie qui est au milieu se trouve complétement séparée de la partie extérieure par une couche circulaire mince de graphite, d'une épaisseur de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ de millimètre. On voit aussi de petites taches de troïlite en d'autres endroits.

Le poids spécifique de ce graphite est de 2,26 et ce poids a été obtenu avec un fragment d'un morceau dans lequel on n'a découvert aucune trace de troïlite, après l'avoir plongé dans l'eau et l'avoir placé sous le récipient d'une machine pneumatique, afin d'extraire l'air des fissures.

Propriétés chimiques du rognon graphitique. — Action de la chaleur.

Si, après l'avoir réduit en poudre, on l'expose à l'action d'une chaleur de 100 à 150 degrés, au moyen d'un petit tube en verre, on obtient de l'eau qui se condense dans la partie supérieure du tube; c'est sans doute de l'eau absorbée à l'air par le graphite.

S'il subit l'action d'une chaleur encore plus forte et qu'on l'approche du nez, on sent une légère odeur empyreumatique, et, si la chaleur est augmentée, on perçoit une légère odeur d'hydrogène sulfuré.

Si on le chauffe en plein air, le carbone se brûle difficilement et démontre ainsi sa vraie nature graphitique.

Traitement du graphite par l'éther.

On a ajouté à 2 grammes de graphite en poudre de l'éther concentré très-pur et, après les avoir mélangés dans

un mortier en porcelaine, on les a versés dans un petit vase; puis on a encore ajouté un peu d'éther, et pendant douze ou dix-huit heures on a abandonné ce mélange après avoir couvert le vase qui le contenait, afin d'empêcher l'évaporation.

Alors on a versé le graphite sur le filtre et, finalement, on l'a lavé avec un peu d'éther. On a fait évaporer lentement le liquide éthéré dans un vase découvert. L'éther étant évaporé, les côtés du vase étaient couverts de cristaux longs aciculaires et sans couleur; il y en avait aussi au fond de plus courts et quelques-uns rhomboïdaux, ainsi que des parcelles globuleuses.

Le résidu exhale une odeur étrange, d'un caractère aromatique et quelque peu pyroligneux. Il n'y avait que peu de ces cristaux, 2 grammes du graphite n'en produisant pas plus de 16 milligrammes.

Ces cristaux fondent à une température d'environ 120 degrés, lorsqu'on les chauffe sur une feuille de platine.

Lorsqu'on les chauffe dans un petit tube fermé à un bout, ils fondent d'abord, puis se volatilisent et se condensent en gouttes jaunes, qui deviennent bientôt solides, et laissent un résidu charbonneux.

Ils ne se dissolvent pas dans l'alcool, mais ils se dissolvent facilement dans le sulfure de carbone. L'acide nitrique fumant les oxyde et fournit entre autres produits l'acide sulfurique. La quantité de matière était trop petite pour que je pusse en faire une analyse ultime, mais il était évident que le soufre en était le principal composant, le reste étant du carbone et de l'hydrogène.

De la combinaison de ces trois éléments, il résulte un sulthydrocarbure singulier que j'ai appelé *célestialite,* dans un précédent Mémoire, ou bien du soufre contenant une petite quantité d'hydrocarbure, lequel possède une odeur bizarre et qui présente la forme de cristallisation assez

remarquable du soufre, car ces cristaux aciculaires peuvent n'être que des prismes rhomboïdaux allongés.

Quelle que soit cette composition, il n'en résulte pas moins ce fait, d'un puissant intérêt au point de vue chimique et astronomique, qu'un rognon graphitique solide, ainsi renfermé dans du fer, peut contenir un sulfhydrocarbure ou du soufre libre et un hydrocarbure.

Après avoir traité la poudre graphitique par l'éther, on la traita par le bisulfure de carbone, qu'on avait soumis à la distillation quelques instants avant de s'en servir; on la laissa en digestion pendant deux ou trois heures, au bout desquelles on la jeta sur un filtre. On fit évaporer le liquide filtré jusqu'à ce qu'il fût complétement à sec, et l'on obtint comme résidu un corps jaune solide.

Comme dans la dernière expérience, la quantité de matière était petite. Lorsqu'on la chauffe au rouge, en plein air, sur une feuille de platine, cette matière se fond tout d'abord à la même température que celle à laquelle fond le soufre et, finalement, le soufre étant brûlé, il reste un résidu charbonneux.

Lorsqu'on chauffe cette matière dans un tube, elle s'évapore en laissant un résidu noir. A en juger d'après les apparences, cette matière, ou plutôt ce mélange de matières, ressemble à celui qu'on obtient au moyen de l'éther, celui-ci n'ayant pas épuisé le graphite lors du premier traitement.

Les rognons graphitiques des fers de Dekalb et de Cranbourne donnent le même résultat, lorsqu'on les soumet à un traitement d'éther et de sulfure de carbone. Quant au graphite de Cranbourne, je n'en avais même pas 100 milligrammes sur lesquels je pusse opérer, et j'espérais à peine obtenir des résultats satisfaisants.

J'y réussis pourtant, sans obtenir toutefois les cristaux aciculaires, car tout le résidu laissé par l'éther était de moins de 1 milligramme; mais j'en eus assez pour recon-

naître l'odeur caractéristique, et le peu qu'on pût recueillir, en râclant le vase dans lequel avait eu lieu l'évaporation, produisit la réaction curieuse fournie par la chaleur, c'est-à-dire du carbone pour résidu et une partie volatilisée fusible à moins de 100 degrés.

Le graphite Cranbourne exige une trituration plus complète par l'éther que celui de Sevier, car, lorsqu'on les frotte, le premier devient plus floconneux que le dernier.

Je ferai d'autres observations à ce sujet, un peu plus loin, lorsque je parlerai du même composé, qu'on obtient des météorites noires ou carbonifères.

Effet produit sur le graphite par l'acide nitrique.

Je versai de l'acide nitrique très-fort sur le graphite en poudre, qu'on avait traité par l'éther et le sulfure de carbone; je les mélangeai et, après une digestion de quelque temps dans l'acide, et un lavage complet à l'eau, il resta 55 pour 100 de la matière première, qui se composait de carbone.

A l'air, je ne pus brûler celui-ci qu'avec peine, mais en le brûlant dans l'oxygène, chose très-facile, il resta un résidu de cendres de 1 pour 100.

Ayant soumis la solution nitrique à l'analyse, je trouvai :

Soufre	35,05	Troïlite.
Fer	62,21	
Cobalt	0,56	
Nickel	0,19	
Magnésium	0,30	
Silicium	0,21	
	98,52	

Il est bon d'observer que, lorsqu'il n'y a pas d'adhérence aux rognons, la quantité de nickel et de cobalt qu'on trouve

dans la pyrite, dont se composent en partie les météorites de fer, est très-minime.

Or, si nous devons considérer ces rognons comme résultant de la ségrégation de la matière ferrugineuse, c'est un fait très-remarquable, et j'ai observé en outre que, bien que le nickel soit celui des deux métaux qui domine de beaucoup dans le fer, c'est le cobalt qui domine sur le nickel dans les rognons sulfurés; je ne voudrais pourtant pas déclarer qu'il en est toujours ainsi, avant d'avoir fait de nouvelles analyses.

Effet que produit sur le graphite météorique l'acide nitrique fumant mêlé au chlorate de potasse.

L'oxydation du graphite est bien connue des chimistes; c'est M. Brodie qui, le premier, en fit mention, en 1860, et M. Berthelot en a parlé dans les Mémoires intéressants qu'il a publiés dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 4ᵉ série, vol. X et XXX.

On obtient cette oxydation au moyen d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique fumant, d'où résulte la formation d'une matière à laquelle Brodie donna le nom d'*acide graphitique,* et M. Berthelot, celui d'*oxyde graphitique,* quoique ce mélange contienne toujours de l'hydrogène, comme élément essentiel de sa composition.

M. Berthelot, mettant à profit cette réaction pour étudier les différentes formes du carbone, trouva que les résultats de l'oxydation varient suivant la source d'où provient le carbone.

Les formes de carbone, connues sous le nom de *graphites* proprement dits, ne produisant que l'oxyde graphitique, ce même chimiste étudia l'action oxydante sur le graphite du fer météorique de Cranbourne, et aussi sur le

carbone de la météorite d'Orgueil, et remarqua que le premier était le seul qui produisît l'oxyde.

J'ai poussé plus loin mon étude sur ce sujet, et j'ai oxydé les graphites des météorites de Servier County et de Dekalb County ; j'ai examiné aussi, et de nouveau, celui du fer de Cranbourne, dont mon ami le professeur Maskelyne, du British Museum, m'avait fourni un échantillon, avec beaucoup de bienveillance. J'ai soumis également à la même réaction la matière carbonifère des météorites d'Orgueil.

Je suivis exactement, en faisant cette analyse, la méthode proposée par M. Berthelot dans les Mémoires dont j'ai parlé plus haut, c'est-à-dire que je séparai le graphite en poudre du sulfure de fer, en le traitant d'abord par l'acide nitrique très-fort ; je le lavai ensuite avec soin, au moyen d'un filtre ; je le séchai et je le mélangeai avec une quantité de 5 fois son poids de chlorate de potasse, puis j'y ajoutai une quantité d'acide nitrique fumant, suffisante pour mouiller la masse.

En opérant ce mélange, je plaçai l'acide nitrique dans une capsule, et la matière dans un peu d'eau avec un morceau de glace, afin de prévenir tout risque d'explosion.

Après quelques heures je transvasai ce mélange dans un ballon d'essai et je le chauffai doucement en le laissant pendant plusieurs jours dans un bain d'eau à une température de 50 à 60 degrés.

Il résulta de ces traitements des graphites des fers météoriques de Servier County et de Dekalb County la formation de l'oxyde graphitique avec le même caractère distinctif que celui que me fournit, ainsi qu'à M. Berthelot, le graphite du fer de Cranbourne.

J'ai converti plus rapidement le graphite météorique en oxyde qu'aucun graphite terrestre que j'aie examiné.

En peu de temps, le graphite, de noir qu'il est, devient vert, et enfin, après avoir appliqué 2 ou 3 fois l'agent oxydant, il se change en une matière tout à fait blanche, laquelle, filtrée, lavée et séchée au moyen de l'acide sulfurique sous une cloche de verre, produit une poudre jaune quelque peu adhérente.

Si l'on reproduit plusieurs fois sur la même matière l'effet oxydant de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, l'oxyde diminue graduellement en quantité et, à la fin du quatrième ou du cinquième traitement, l'oxyde devient très-visqueux, adhérent au filtre et rendant impossible un lavage complet.

Lorsqu'on le sèche sur le filtre, il y adhère très-fortement, mais on peut le détacher en mouillant le filtre et en enlevant le papier avec le doigt; il reste alors des membranes floconneuses et tenaces.

La réaction et la décomposition de l'oxyde obtenu du graphite de Servier sont les mêmes que celles de l'oxyde provenant d'une autre origine; mais il est certainement très-intéressant de comparer les différentes formes du carbone au moyen de ce procédé singulier de l'oxydation.

J'ai borné les expériences que j'ai faites sur les graphites terrestres aux graphites provenant de la Sibérie, de Cumberland et de Ceylan, et je dois dire que le graphite météorique en diffère considérablement. On le convertit plus facilement en oxyde en un temps environ 4 fois moins long, et, si l'on continue le traitement en renouvelant souvent l'agent oxydant, l'oxyde qu'on a obtenu tout d'abord diminue en quantité et se transforme plus complétement, comme il arrive pour ces formes de carbone qu'on classe comme des matières n'étant pas à proprement parler des graphites.

Il paraît, en effet, que lorsqu'on traite les graphites météoriques par ce procédé, ils occupent une place entre

les graphites proprement dits et le carbone ordinaire, se rapprochant pourtant bien plus des graphites.

Après avoir fini mon examen des rognons carbonifères, je m'appliquai à préciser les conclusions générales au sujet des relations qui existent entre ce graphite proprement dit et le carbone qu'on rencontre dans les pierres météoriques noires.

Pour y arriver, il était nécessaire d'étudier cette dernière matière, au moins en ce qui concerne les essais faits sur le carbone des rognons.

La matière avec laquelle on peut opérer est pourtant très-rare; on ne peut l'obtenir qu'en très-petites quantités; mais j'en avais suffisamment dans ma collection pour l'étude comparative de ces deux corps; il m'en aurait fallu bien davantage pour obtenir chaque produit en quantité suffisante pour le soumettre à une analyse chimique.

La météorite d'Alais.

J'en pulvérisai 2 grammes jusqu'à ce que la poudre fût très-fine, et je les traitai par l'eau bouillante, qui fit dissoudre un peu de la matière que d'autres ont étudiée et dont je n'ai pas l'intention de m'occuper ici.

Je séchai ensuite la poudre et je la traitai par l'éther pur, comme pour le graphite; puis, ayant fait évaporer lentement l'éther à une température modérée, les parois du vase se couvrirent de cristaux aciculaires, parmi lesquels se trouvaient çà et là des cristaux rhomboïdaux. Le résidu avait *une odeur singulière, pareille à celle de l'extrait d'éther du graphite de fer,* et cette odeur disparut presque entièrement de la même façon, après une exposition à l'air de quelques jours.

Les cristaux ont la même forme et la même apparence que ceux que j'ai obtenus du graphite. Ayant détaché

une partie des cristaux et les ayant chauffés dans un petit tube, ils offraient le même genre de réaction que ceux du graphite.

M. le professeur Roscoë, de Manchester, a déjà étudié ces cristaux, avec autant de soin que le lui permettait la quantité minime de matière qu'il avait à sa disposition; mon analyse a donné le même résultat que la sienne, et il est évident que ce produit est de la même nature que celui qu'on retire du graphite.

Nous ne devons pas oublier de dire que c'est le professeur Wöhler qui, ayant examiné la météorite tombée à Raba, a, le premier, appelé l'attention sur l'hydrocarbure contenu dans ces météorites noires.

La météorite d'Orgueil.

Cette météorite est une des plus intéressantes de toutes les météorites carbonifères que l'on connaisse; il y a une ou deux particularités qui s'y rattachent, dont j'enverrai sous peu les détails à l'Académie.

C'est grâce à la libéralité de M. le professeur Daubrée et de l'Administration du Jardin des Plantes que j'ai pu me procurer la matière qui a fait l'objet de mon examen.

M. Cloëz et M. Pisani ont étudié sous presque tous les rapports cette météorite d'une façon détaillée, et les résultats qu'ils ont obtenus ont été publiés dans les *Comptes rendus* en 1864. Le premier de ces deux chimistes analysa la matière carbonifère en son entier, considérant qu'elle ressemblait à l'humus, et, en la séchant à 110 degrés, il trouva:

Carbone	63,35
Hydrogène	5,90
Oxygène	30,75
	100,00

J'ai fait peu de chose jusqu'à présent pour analyser à nouveau cette matière, qui représente de 4 à 6 pour 100 de toute la météorite; j'ai examiné surtout les produits cristallins qui se dissolvent dans l'éther et dans le bisulfure de carbone. La météorite en contient environ $\frac{1}{2}$ pour 100.

Je traitai d'abord par l'eau la météorite en poudre, en la chauffant sur un bain d'eau, et tout ce qui pouvait se dissoudre dans ce liquide fut emporté par le lavage.

La partie soluble séchée à 100 degrés représente 8,65 pour 100 de la masse.

Après avoir bien séché la partie insoluble à 100 degrés, je la traitai par l'éther, de la même manière que j'avais traité le graphite météorique. Je me suis servi de l'éther en grande quantité et je l'ai laissé pendant dix ou douze heures en contact avec la matière; puis je le clarifiai, et je lavai à l'éther ce qui restait sur le filtre.

Lorsque la solution d'éther se fut lentement évaporée, je retrouvai les cristaux aciculaires du graphite; de nombreux cristaux rhomboïdaux se trouvaient au fond du vase; *ils paraissent identiques à ceux fournis par le graphite.*

L'effet de la chaleur sur ces cristaux est le même que celui qu'elle exerce sur ceux provenant du graphite.

Je traitai ensuite la météorite en poudre épuisée par l'eau et par l'éther, au moyen du bisulfure de carbone, et j'obtins alors une quantité additionnelle de matière soluble.

Par l'évaporation du bisulfure de carbone, j'obtins une matière jaune, ressemblant au soufre; en la chauffant, j'obtins les preuves évidentes que c'était du soufre mélangé à quelque matière carbonifère, *identiquement semblable à celle que j'avais obtenue du graphite par un même traitement.*

Après avoir enlevé et mis de côté au moyen d'une spatule en corne les cristaux qui se trouvaient à la partie supérieure du vase dans lequel l'éther s'était évaporé, je versai du bisulfure de carbone sur les parties qui restaient attachées au vase pour les dissoudre. Ayant fait évaporer le bisulfure de carbone, il resta une matière solide jaune, entourée d'une petite quantité de matière brun foncé, demi-solide.

C'était évidemment une combinaison carbonifère tout à fait distincte du soufre, tandis que la matière jaune était du soufre qui contenait une petite quantité de matière carbonifère.

Je parvins à obtenir plus de 400 milligrammes de ces mélanges, qui se composaient surtout de soufre. J'essayai plusieurs fois de séparer le soufre de la matière carbonifère, mais sans y réussir, et je vis bientôt que, si je continuais mes efforts en ce sens, je finirais par épuiser la petite quantité de matière dont je disposais, sans obtenir aucun résultat utile. Je pensai donc qu'il valait mieux garder ce qui me restait de cette matière comme témoin, en même temps que les autres spécimens.

Je n'ai pas encore examiné les autres météorites carbonifère par rapport aux particularités dont il s'agit dans ce Mémoire; mais j'espère bientôt obtenir de la matière en assez grande quantité pour pouvoir le faire; je ne crois pourtant pas arriver à des résultats différents de ceux que j'ai déjà obtenus.

La nature de l'hydrocarbure trouvé dans les météorites graphitiques et carbonifères.

Il ne peut y avoir le moindre doute sur ce fait, que cette matière fait partie des météorites au moment de leur chute;

car on ne peut admettre que, pour les météorites carbonifères, elle puisse se former à l'intérieur des armoires où on les a placées immédiatement après leur chute; quant aux rognons graphitiques, ils étaient renfermés dans une masse de fer de plus de 20 centimètres de diamètre, et, en outre, la poudre avec laquelle j'ai opéré était tirée de l'intérieur d'un rognon complet de graphite.

J'ai été bien tenté de considérer cette matière comme de l'hydrocarbure contenant du soufre et formant un sulfhydrocarbure.

Ne pouvant justifier cette hypothèse par des preuves chimiques, je m'appuie sur l'odeur singulière de l'extrait d'éther et aussi sur le caractère extraordinaire de l'eau extraite de la météorite d'Orgueil, dont je vais dire quelques mots, et au sujet de laquelle je ferai de nouvelles observations une autre fois.

Si l'on traite par l'eau une petite quantité de la poudre de la météorite d'Orgueil, soit 2 grammes, que l'on chauffe cette poudre pendant quelque temps sur un bain-marie, et que l'on flaire ensuite le mélange, on n'observe aucune odeur particulière. Le tout jeté sur un filtre, qu'on lave à l'eau et qu'on évapore le liquide au bain-marie, le résidu ne sentira rien non plus. Laissez refroidir le résidu, il n'exhalera encore aucune odeur; mais jetez maintenant sur ce résidu un peu d'eau, soit $\frac{1}{2}$ ou 1 centimètre cube, faites tourner la capsule afin de dissoudre la matière, et alors, si l'on approche du nez, on remarquera une odeur alliacée très-prononcée, quelquefois tellement forte qu'elle rappelle celle de l'huile d'*assa-fœtida*.

Si le résidu reste pendant quelque temps dans un air humide, on percevra également cette odeur, mais elle ne sera pas aussi forte que lorsqu'on ajoute de l'eau au résidu.

Les chimistes admettront bien qu'elle provient d'une

matière sulfureuse ; peut-être vient-elle d'une petite quantité d'une matière semblable au sulfhydrate d'éthyle

$C^4H^6S^4$.

On pourrait également supposer que les cristaux en forme d'aiguilles ne sont pas bien éloignés du quintisulfure d'éthyle $C^4H^6S^5$.

Soufre....................	75,00
Carbone..................	20,00
Hydrogène..................	5,00

Voici la composition des cristaux que je détachai de la partie supérieure du vase dans lequel j'avais fait évaporer l'éther du mélange de la météorite d'Orgueil :

Soufre....................	79,55
Carbone..................	15,00
Hydrogène..................	3,00

Dans l'analyse ci-dessus, la quantité de soufre est exactement indiquée, mais il y avait trop peu de carbone et d'hydrogène pour que je puisse garantir les résultats qui les concernent.

Roscoë a brûlé $0^{gr},008$ du résidu de la météorite d'Alais dans de l'oxygène sec, et il a obtenu $0^{gr},10$ d'acide carbonique et $0^{gr},003$ d'eau, ce qui donne :

Soufre..................	125 parties......	66
Carbone................	54 »	28
Hydrogène..............	10 »	6

On ne peut considérer les résultats de cette analyse que comme approximatifs, attendu qu'elle n'a été faite que sur

8 milligrammes, mais ils peuvent toujours nous servir de guide, tant que nous n'en aurons pas d'autres.

Je n'ai rien dit au sujet des composés gazeux que l'on trouve dans les météorites, parce que cela fait partie d'une étude distincte des sujets que je traite dans ce Mémoire; en outre, MM. les professeurs Graham, Mallet, Wright et autres ont déjà étudié cette question, et MM. Wright et Mallet sont encore occupés à ce genre de recherches.

CONCLUSIONS.

Les résultats de mes expériences sur le carbone des météorites semblent avoir autant d'importance qu'aucun de ceux que l'on a signalés dernièrement au sujet de ce genre de corps, qui chaque jour deviennent plus intéressants.

Nous ne nous attendions certainement pas à rencontrer dans les concrétions graphitiques, que l'on trouve à l'intérieur d'une masse solide de fer, des matières telles que le soufre et l'hydrocarbure simple ou sulfuré, ayant une odeur forte; cela est surtout surprenant en ce que nous sommes presque forcés de croire que le fer qui les contient a été, à une certaine époque, dans un état de fusion.

Les rognons graphitiques eux-mêmes sont d'étranges phénomènes chimiques et physiques, de même que toutes les concrétions gangliformes que l'on trouve dans les météorites de fer; il est évident qu'ils résultent d'un acte de ségrégation; mais combien cette ségrégation a été merveilleuse! car, si l'on analyse le fer qui se trouve à moins de 2 ou 3 millimètres de distance de ces concrétions, on ne trouve dans le centre du fer que des traces des éléments qui caractérisent ces rognons, même à ce voisinage rapproché.

On voit souvent aussi, dans les concrétions du troïlite, que du nickel et du fer phosphorés s'y sont concrétés pendant que le sulfure s'est trouvé séparé de la masse de fer; et il semble pourtant exister une telle incompatibilité entre ces deux minéraux qu'ils ne voudraient pas se mélanger; mais le phosphure est presque rejeté à l'extérieur du rognon, et sert ainsi de mince couverture au sulfure, comme la peau d'une orange à la pulpe intérieure.

Les concrétions graphitiques ne ressemblent aucunement, sous le rapport de leur apparence ou dans leur composition, au graphite écailleux que l'on trouve dans le laitier des fourneaux, et entre les cristaux de la fonte de fer; la surface fondue ressemble bien plus au graphite de Borrowdale; mais l'effet oxydant de l'acide nitrique et du chlorate de potasse sur ce graphite diffère de celui qu'ils ont sur le graphite météorique.

J'ai fait des hypothèses aussi diverses que nombreuses pour me rendre compte de la cause de la formation et de l'accumulation de ce graphite, mais je dois avouer qu'à la fin j'ai été obligé de les abandonner toutes, car il n'y en avait aucune pouvant expliquer tous les effets produits.

Ce graphite se rapproche plutôt, du moins par son apparence, du carbone amorphe que l'on sépare de la fonte de fer; mais l'effet oxydant de l'acide nitrique et du chlorate de potasse fait connaître bien vite la grande différence qu'il y a entre eux, et dont on peut s'assurer en relisant les expériences de M. Berthelot [1], et, bien qu'il diffère en apparence du graphite écailleux du fer, l'oxydation de ces deux corps se ressemble beaucoup.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 425.

Je suis plutôt porté à adopter l'opinion de M. Berthelot, qui pense que ce graphite peut provenir de la réaction du bisulfure de carbone sur le fer incandescent, car on sait que cette réaction produit un graphite amorphe semblable à celui que nous étudions, et son association avec le sulfure de fer donnerait de la valeur à cette hypothèse, qui est rendue encore plus probable par la présence du soufre libre, et d'un composé charbonneux, soit un hydrocarbure, soit un sulfhydrocarbure.

Il est évident qu'avec les connaissances que l'on possède actuellement sur la géologie du graphite, il est inutile d'essayer de se rendre compte de sa formation au moyen d'une série quelconque de réactions opérées dans l'intérieur de notre globe, car on le trouve dans les roches basaltiques, dans les roches cristallisées, et dans toutes les séries de roches jusqu'aux dernières formations tertiaires.

Nous ne pouvons découvrir aucune cause ayant pu le produire dans les diverses formations géologiques; et lorsque nous ajoutons à ces faits les expériences faites par M. Berthelot et dont j'ai si souvent parlé, cette opinion se trouve encore mieux justifiée.

J'aurai, du reste, quelques mots à ajouter sur ce sujet dans un prochain article sur le fer d'Ovifak, et sur le graphite dans le basalte qui contenait ce fer.

Je crois que le carbone des météorites noires, telles que celles d'Orgueil, d'Alais, etc., a la même origine que celui qu'on trouve dans les fers; j'ai prouvé, en effet, qu'ils contiennent tous les deux des produits cristallisables solubles dans l'éther et le sulfure de carbone et si la matière carbonifère réagit différemment suivant qu'on la traite par l'acide nitrique ou le chlorate de potasse, cela peut provenir de la différence des conditions dans lesquelles la réaction a eu lieu.

Les notions que nous avons de l'humus ne nous permettent pas de considérer la matière carbonifère qui se trouve dans les météorites noires comme une espèce d'humus provenant de matière organisée : car si nous examinons les éléments minéraux de ces météorites, nous trouvons que c'est une masse grenue avec des parcelles plus ou moins impalpables, composée essentiellement d'olivine et de pyroxène, terrain bien peu fécond pour la riche verdure qu'il aurait dû y avoir pour produire une quantité aussi abondante de matière carbonifère que celle qu'on a trouvée dans la météorite d'Orgueil.

L'effet produit sur ce graphite par la potasse caustique diffère de celui que produit cet alcali sur l'humus; ou du moins ce que l'on appelle ordinairement de ce nom, car nous ne devons pas oublier que l'humus n'est pas un corps bien défini; en effet, on le considère généralement comme étant une matière végétale qui ne s'est pas encore entièrement décomposée, en eau et en carbone, mais qui s'est convertie, par une oxydation incomplète, en un mélange varié de carbone et d'autres éléments organiques carbonifères, dont quelques-uns se dissolvent dans les alcalis caustiques.

Après qu'on a épuisé la météorite d'Orgueil réduite en poudre par l'eau, l'éther et le sulfure de carbone, il n'y a qu'une très-petite quantité de matière carbonifère qui puisse être dissoute par la potasse caustique et la soude, et cette petite quantité elle-même n'est peut-être qu'un peu d'hydrocarbure que l'éther et le sulfure de carbone n'ont pas extrait de la masse.

Si l'on en sèche une partie à 110 degrés et qu'on la chauffe dans un tube fermé, il ne se dégage pas d'eau jusqu'à ce que la température se soit considérablement élevée, et si l'on élève davantage la température, on ne

perçoit qu'une légère odeur; c'est là une autre grande différence entre cette matière et l'humus.

Si on la chauffe sur une feuille de platine, la matière carbonifère se consume facilement avec peu ou point d'odeur, et laisse un résidu abondant. Cette matière combustible s'élève, d'après mes expériences, à 4,5 pour 100 environ de toute la météorite.

Il n'est pas du tout improbable que la matière carbonifère des météorites noires se rapproche, par son caractère, de ce qu'on appelle le carbone hydraté, que signala d'abord M. Eggert et qu'ont défini si clairement MM. Schützenberger et Bourgeois dans une communication à la Société chimique de Paris, en 1875; on l'obtient en dissolvant le fer de la fonte blanche; mais je me demande si l'on doit considérer comme carbone hydraté ce soi-disant carbone de combinaison qu'on obtient de cette fonte blanche, c'est-à-dire si l'on doit considérer H^2O comme étant uni au carbone de la même manière qu'il l'est aux oxydes métalliques pour former ce qu'on appelle des *oxydes hydratés*.

Si pourtant on doit le considérer comme combiné d'une manière analogue à H^2O avec l'éthyle pour former l'alcool, cette hypothèse a quelque raison d'être, car on remarquera, en examinant les réactions du carbone hydraté, qu'il ne ressemble en rien au carbone amorphe ou ordinaire.

MM. Schützenberger et Bourgeois le représentent comme suit : $C^{11} + 3H^2O$.

	Pour cent.
Carbone....	70,95
Hydrogène....................	3,23
Oxygène....	25,80

M. Cloëz trouva que la matière charbonneuse de la météo-

rite d'Orgueil, après avoir été séchée à 110 degrés, se composait de :

Carbone	63,64
Hydrogène	5,98
Oxygène	30,75

Et lorsque nous considérons qu'une partie de cet hydrogène appartient à l'hydrocarbure que l'on sait maintenant exister dans cette météorite, le reste de l'hydrogène se rapproche beaucoup de la proportion qui est nécessaire pour former de l'eau avec l'oxygène et de son côté la quantité de carbone qui pourrait exister comme hydrate est diminuée.

J'ai essayé de séparer complétement toute la matière minérale du carbone; mais je n'ai pas réussi, bien que je me sois servi de l'acide fluorhydrique, aussi bien seul que mélangé avec de l'acide azotique, et encore du fluorure de sodium avec de l'acide sulfurique et un peu d'eau, puis en traitant le résidu avec de l'acide nitrique froid.

Il n'y a pas de difficulté à se débarrasser d'une grande partie; mais, chaque fois, la matière charbonneuse a été modifiée, quelque eût été le soin avec lequel on réglait la température.

Quand on chauffe cette matière dans un tube fermé, après l'avoir séchée à 110 degrés, elle fournit non-seulement de l'eau à environ 250 degrés, mais elle exhale une odeur très-forte qui ressemble un peu à celle que produisent quelques charbons bitumineux ou à l'odeur désagréable d'un mauvais cigare.

Ces expériences amènent donc à cette conclusion, que cette matière charbonneuse n'est, à proprement parler, ni

---

(¹) Le carbone hydraté, tiré de la fonte de fer, exhale une odeur pareille, quand on le chauffe de la même manière.

du carbone, ni de l'humus, mais un produit charbonneux analogue à celui auquel je viens de faire allusion.

Les recherches que l'on fera plus tard sur ces états solides du carbone, qui ressemblent au carbone amorphe en apparence, tels que l'oxyde hydrographitique, l'oxyde pyrographitique, l'hydrate de carbone, et d'autres produits analogues qu'on pourra découvrir jetteront sans doute quelque lumière sur la vraie nature du composé carbonifère des météorites noires.

Mais en l'état de nos connaissances, la composition et l'origine de ce corps sont ensevelies dans la même obscurité que l'origine, inconnue encore, des masses qui le renferment.

Nous savons seulement que cette matière carbonifère se rencontre dans les minéraux, c'est-à-dire l'olivine et le pyroxène qui sont les matières dominantes dans la composition de toutes les météorites pierreuses, ainsi que dans le fer nickelifère que l'on trouve dans les météorites pierreuses et dans celles de fer. Nous savons en outre que cette matière carbonifère contient des produits cristallisables qui se dissolvent dans l'éther et le sulfure de carbone, et que l'on a remarqué des traces de ces produits dans les rognons graphitiques que l'on trouve à l'intérieur des météorites métalliques. Nous avons reconnu encore dans ces rognons graphitiques la magnésie qui fait toujours partie des minéraux appartenant aux météorites pierreuses.

Au point où en sont aujourd'hui nos connaissances, nous savons que le carbone céleste existe sous trois formes, soit :

Sous forme de gaz, comme on le voit au moyen du spectroscope dans la matière ténue des comètes;

Sous forme solide d'une nature impalpable, et divisée

en petites quantités à travers des masses pulvérulentes de matière minérale qui nous viennent des régions célestes;

Et *sous forme solide*, mais compacte et dure, ressemblant au graphite terrestre et incorporé dans des matières métalliques qui proviennent aussi de régions situées dans l'espace.

Mais, en parlant des diverses formes de cette matière carbonifère, je crois que nous devrions avoir soin de ne pas la confondre avec le carbone à l'état d'élément tel que nous le représentons dans son état pur, soit cristallisé, soit amorphe, car, quant à moi, je ne puis admettre que la vapeur charbonneuse que l'on a découverte dans les comètes soit tout simplement ce que nous connaissons sous le nom de *carbone pur* et sous la forme d'une vapeur élastique; nous ne devons pas non plus nous contenter de croire que ce carbone cosmique a une origine organique.

Les recherches mentionnées dans ce travail ont un caractère nouveau sous bien des rapports, mais elles sont circonscrites et insuffisantes, soit à cause de l'impossibilité de se procurer la matière nécessaire à un examen entier et complet, soit faute de méthodes convenables pour opérer sur la quantité minime de la plus intéressante des matières que j'aie obtenues.

J'ai détaillé les résultats que j'ai obtenus, au fur et à mesure qu'ils se produisaient, et j'ai fourni à l'Académie des Sciences des spécimens qui permettent de les juger; j'espère que j'aurai plus tard d'autres occasions pour continuer ces recherches, lorsque de nouveaux messagers célestes du type carbonifère visiteront notre globe.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LA FORMATION DES ÉTHERS;

PAR M. BERTHELOT.

INTRODUCTION.

Voici l'un des problèmes qui m'ont le plus préoccupé. Depuis bien des années, j'étudie la formation des éthers, non au point de vue de la préparation spéciale de tel ou tel corps particulier, mais d'une manière générale et au point de vue de la Mécanique chimique. Dans une longue suite de Mémoires, commencés en 1854 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 432) et poursuivis principalement, vers 1862, avec la collaboration de Péan de Saint-Gilles (même Recueil, t. LXV, LXVI et LXVIII), nous avons étudié les lois des affinités chimiques qui président à la formation des éthers, envisagée à la fois comme type des actions lentes et des réactions d'équilibre limitées par les réactions inverses.

Il importait d'étendre et de compléter ces études par la mesure du travail moléculaire nécessaire pour former ou pour décomposer les éthers, c'est-à-dire par la mesure de la chaleur dégagée dans cette formation. Mais cette mesure offrait de grandes difficultés, que j'ai réussi à surmonter seulement dans ces derniers temps. Il s'agissait de déterminer la *chaleur de formation des éthers au moyen des alcools et au moyen des carbures d'hydrogène*, problème dont la solution exige la connaissance de la *chaleur de formation des alcools eux-mêmes au moyen des carbures d'hydrogène*. Voici la marche qui m'a permis de résoudre ces diverses questions, par des expériences calorimétriques.

J'ai d'abord cherché à combiner les carbures d'hydro-

gène avec les acides. Les seuls acides qui puissent réagir directement sur les carbures sont :

1° Les *hydracides* (acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique); mais la réaction est souvent trop lente pour se prêter à des mesures calorimétriques. Cependant j'ai réussi à réaliser des mesures avec l'amylène et ces trois hydracides. On obtient ainsi le type de la formation thermique des éthers des hydracides. Tel est l'objet du *premier Mémoire*.

2° L'*acide sulfurique fumant*; ce corps se combine avec un grand nombre de carbures d'hydrogène et la réaction est immédiate. J'ai choisi comme corps fondamentaux la benzine, le toluène et l'éthylène. A la vérité, les composés ainsi formés ne sont pas des éthers proprement dits, n'étant pas décomposables par l'eau, avec régénération d'alcools. Mais ce sont des corps congénères : certains d'entre eux, l'acide iséthionique, par exemple, peuvent être formés, soit avec le carbure (l'éthylène), soit avec l'alcool correspondant; ils servent dès lors d'intermédiaires pour déterminer la chaleur dégagée dans la transformation du carbure d'hydrogène en alcool. Ces réactions sont étudiées dans le *deuxième Mémoire*.

3° L'*acide sulfurique monohydraté* agit sur le *propylène*, assez rapidement pour que la formation de l'acide isopropylsulfurique puisse devenir l'objet de mesures calorimétriques. Ces mesures, comparées avec la même formation au moyen de l'*alcool isopropylique*, fournissent la chaleur de formation de ce dernier alcool, dont l'étude offre un intérêt tout particulier (*cinquième Mémoire*).

J'ai également mesuré la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide sulfurique monohydraté sur l'amylène : réaction qui donne lieu à la *formation* du diamylène, type de celle *des corps polymères* (*deuxième Mémoire*).

4° L'*acide azotique monohydraté* s'unit directement avec un certain nombre de carbures d'hydrogène. J'ai

mesuré, il y a cinq ans, la chaleur dégagée par la formation de la nitrobenzine et de divers corps congénères; mais je n'avais pas publié jusqu'ici mes résultats dans le présent Recueil. Je les expose dans le *quatrième Mémoire,* et je les compare avec la chaleur de formation des divers éthers azotiques de l'alcool, de la glycérine, de la mannite, du coton, etc.

La chaleur de formation des produits qui résultent de l'union des carbures d'hydrogène avec les acides étant ainsi connue dans un certain nombre de cas fondamentaux, j'ai abordé la formation des autres éthers. On vient de voir comment *la formation des alcools au moyen des carbures d'hydrogène* peut être mesurée thermiquement, par l'étude comparée de l'action de l'acide sulfurique fumant et de celle de l'acide sulfurique monohydraté, d'une part, sur un carbure d'hydrogène, d'autre part, sur l'alcool correspondant. J'ai également mesuré par la même voie *la chaleur de formation de l'éther ordinaire.* L'ensemble de ces déterminations est contenu dans le *cinquième Mémoire.*

Pour passer de là à la formation thermique des éthers, qui ne peuvent pas être formés directement au moyen des carbures, tels que les éthers acétique, oxalique, etc., il suffit de mesurer leur chaleur de formation au moyen des alcools; ce qui peut avoir lieu par divers procédés, tels que:

1° La formation directe du composé éthéré au moyen de l'acide pur et de l'alcool pur. J'ai appliqué cette méthode aux *éthers azotiques* (*quatrième Mémoire*) et aux acides éthérés qui dérivent de l'*acide sulfurique monohydraté et des alcools* méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique et de la glycérine (*troisième Mémoire*).

2° *La décomposition* inverse, celle *d'un éther par un alcali,* peut être effectuée, dans certains cas, assez rapidement pour devenir l'objet de mesures thermiques : ce que j'ai réalisé sur les éthers éthyloxalique et méthyloxalique.

[redacted]

3° Enfin j'ai appliqué la *réaction des chlorures acides sur l'alcool* à la mesure de la chaleur de formation de l'éther acétique, après avoir précisé, par des expériences spéciales, les caractères chimiques de la réaction.

Ces questions font l'objet du *sixième Mémoire,* relatif à la formation des éthers.

Dans le *septième Mémoire,* je suis revenu sur *les éthers à hydracides,* en tant que formés au moyen des alcools; j'ai mesuré la chaleur dégagée par la réaction immédiate des hydracides sur l'alcool ordinaire.

Enfin le *huitième Mémoire* traite d'une question congénère à la formation des éthers, celle de la *formation des amides,* sur laquelle je communique diverses expériences.

PREMIER MÉMOIRE.

UNION DES CARBURES D'HYDROGÈNE AVEC LES HYDRACIDES;

PAR M. BERTHELOT.

1. C'est le mode le plus direct de la formation des éthers. Je n'ai pas essayé d'étudier la réaction avec l'éthylène, parce qu'elle est trop lente, ni même avec le propylène; mais j'ai reconnu qu'on peut obtenir des résultats très-nets avec l'amylène.

2. Voici comment j'opère. Je prends un poids connu d'amylène, $1^{gr},5$ à 3 grammes par exemple, et un poids connu d'une solution aqueuse d'hydracide saturé à basse température, ces deux corps étant contenus dans des ampoules et le poids de la solution acide étant 15 à 20 fois aussi grand que celui du carbure d'hydrogène. Je place les deux ampoules dans un large tube de verre mince, plongé dans un calorimètre qui renferme 500 grammes d'eau, et je laisse le système se mettre en équilibre de température.

Cela fait, je brise les ampoules par des secousses con-

venables; ou bien encore à l'aide d'une baguette adaptée au bouchon du large tube, au moyen d'un caoutchouc dans lequel elle peut glisser. J'agite vivement le tube, son bouchon étant saisi à l'aide d'une pince de bois. La réaction s'opère aussitôt; elle dégage très-peu de chaleur. Le maximum est atteint au bout de cinq à six minutes et ne dure pas plus de deux à trois minutes. La correction du refroidissement est insensible dans ces conditions, à cause de la faiblesse de l'élévation de température.

On calcule dès lors aisément la chaleur dégagée, Q_1. Cette quantité représente la somme des trois effets suivants : séparation d'une certaine quantité d'hydracide de l'eau, dans une solution saturée; combinaison de cet hydracide avec le carbure; enfin réaction de l'eau séparée sur le surplus de la solution d'hydracide. Or le premier et le dernier effet peuvent être calculés, d'après mes tables relatives à la dissolution des hydracides (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 467).

On peut d'ailleurs contrôler ce calcul par une mesure directe. En effet, aussitôt après l'expérience précédente, il suffit de briser le large tube, de façon à en mélanger le contenu avec l'eau du calorimètre et à mesurer la chaleur, Q_2, dégagée dans cette nouvelle opération. D'autre part, on dissout dans la même quantité d'eau un poids connu de la solution acide, poids à peu près égal à celui de l'expérience principale, et l'on mesure la chaleur dégagée. Un calcul facile permet de tirer de là la quantité précise de chaleur, Q, que le poids de la solution concentrée d'hydracide employée pour réagir sur le carbure aurait dégagé, si cette solution concentrée d'hydracide avait agi d'abord sur l'eau pure. La différence entre cette quantité et la somme des deux précédentes :

$$Q - (Q_1 + Q_2),$$

représente la chaleur qui se dégagerait si l'on séparait

la portion d'hydracide combinée au carbure, pour la dissoudre dans un grand excès d'eau.

Cette portion d'hydracide entrée en combinaison doit être déterminée, après l'expérience, par l'essai alcalimétrique de la liqueur; méthode qui laisse un peu à désirer, la portion combinée étant une fraction minime du total.

On peut encore, comme contrôle, recueillir le produit de la première réaction et déterminer, par deux séries de distillations fractionnées, les proportions relatives d'éther formé et de carbure (amylène ou hydrure d'amylène) non combiné. Dans les conditions de mes expériences, le carbure non combiné représentait environ le cinquième du carbure primitif. La proportion en était à peu près la même avec les trois hydracides : similitude de résultats qui m'a surpris, car j'avais cru *a priori* que l'acide chlorhydrique se combinerait plus lentement que les deux autres. Ce genre d'analyse est assez grossier; mais, par une circonstance curieuse, le calcul montre que les erreurs qui peuvent en résulter, pour la réaction rapportée aux hydracides gazeux, sont peu considérables, attendu que la séparation de l'hydracide de sa liqueur saturée, pour s'unir au carbure, dégage très-peu de chaleur.

3. Donnons les chiffres que j'ai obtenus par le calcul, comme représentant la différence entre les chaleurs dégagées par l'hydracide gazeux s'unissant tour à tour avec le carbure, pour former un éther, et avec l'eau, pour former une solution saturée :

$C^{10}H^{10}$ liquide + HI (densité 1,98) .... +1,7
$C^{10}H^{10}$ » + HBr (» 1,79) .... +0,8
$C^{10}H^{10}$ » + HCl (» 1,20) .... +0,95

Une erreur d'un cinquième sur la proportion d'éther formé ferait varier ces nombres du tiers environ, soit $\pm 0,3$ à $\pm 0,5$; erreur probable dont la valeur absolue *ne s'accroît* pas lorsqu'on rapporte les réactions aux gaz.

On voit que la réaction du carbure sur les hydracides en solution aqueuse étendue donnerait lieu, si elle était possible, à une absorption de chaleur.

4. A l'aide des chiffres précédents et des données de mes tables relatives à la dissolution aqueuse des hydracides (tables citées plus haut), on trouve aisément la chaleur dégagée par la *réaction de l'amylène sur les hydracides gazeux*, soit

$C^{10}H^{10}$ liquide	$+$ HI gaz.........	$+17,6$
$C^{10}H^{10}$ »	$+$ HBr »	$+15,2$
$C^{10}H^{10}$ »	$+$ HCl »	$+14,8$

5. Pour pouvoir passer de ces nombres à la formation des éthers au moyen du carbure gazeux, j'ai mesuré la *chaleur de vaporisation de l'amylène :*

$C^{10}H^{10}$ (70^{gr}), vaporisé à $12°,5$ dans un courant d'air, a absorbé $-5,25$ et $-5,25$ dans deux essais très-concordants [la méthode employée a été décrite dans mes *Recherches sur la série du cyanogène* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 442)].

6. D'où résulte finalement la *formation des éthers à hydracides au moyen de leurs composants gazeux :*

$C^{10}H^{10}$ gaz $+$ HI gaz	$= C^{10}H^{10}HI$ liq.....	$+22,9$
$C^{10}H^{10}$ » $+$ HBr »	$= C^{10}H^{10}HCl$ »	$+20,5$
$C^{10}H^{10}$ » $+$ HCl »	$= C^{10}H^{10}HBr$ »	$+20,0$

valeurs très-voisines les unes des autres.

Il serait très-intéressant d'établir le calcul pour les éthers gazeux. Je n'en ai pas mesuré la chaleur de vaporisation; mais, d'après les analogies tirées de la formation des vapeurs en général et de la vaporisation des éthers éthylchlorhydrique et éthyliodhydrique en particulier, on peut admettre que la formation des éthers amyléniques gazeux dégage des quantités de chaleur voisines les unes des autres et qui ne s'écartent guère de $+12$ à $+14^{Cal}$.

[redacted]

7. Dans l'état liquide de ces éthers, pris à la température ordinaire, les valeurs observées sont, en tout cas, moitié plus faibles que la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque solide (+42,5), du bromhydrate (+45,6), de l'iodhydrate (+44,2), toujours au moyen de l'hydracide et de l'ammoniaque gazeuse.

Au contraire, les chaleurs de formation des éthers à hydracides sont comparables à la chaleur de formation du cyanhydrate d'ammoniaque solide (+20,5) et à celle du sulfhydrate (+23,0). C'est un nouveau rapprochement entre les éthers et les sels des hydracides faibles.

8. J'ai encore étudié la réaction du brome sur l'éthylène, comme fournissant l'exemple le plus net de la combinaison d'un carbure avec un corps halogène, sans réaction secondaire notable.

Bromure d'éthylène. — Je prends une fiole de 500 à 600 centimètres cubes; j'y place une ampoule scellée, renfermant un poids connu de brome pur, tel que $2^{gr},864$, poids moindre que celui qui pourrait saturer ce volume d'éthylène.

Je remplis la fiole d'éthylène pur, par déplacement; je la place dans un calorimètre plein d'eau. Je brise alors l'ampoule, en agitant la fiole : il se forme aussitôt du bromure d'éthylène, avec absorption du gaz. On débouche de temps en temps la fiole, pour empêcher le vide de s'y produire. On lit en même temps le thermomètre. Au bout de dix minutes, le brome a entièrement disparu et l'atmosphère de la fiole est décolorée.

J'ai trouvé ainsi :

$$C^4H^4 \text{ gaz} + Br^2 \text{ liquide} = C^4H^4Br^2 \text{ liq} \ldots \quad +29,3;$$

d'où

$$C^4H^4 \text{ gaz} + Br^2 \text{ gaz} = C^4H^4Br^2 \text{ liq} \ldots \quad +36,5.$$

La moitié de ce chiffre, +18,2, ne s'écarte guère de la

chaleur dégagée dans la formation du bromhydrate d'amylène : + 20,5.

La formation de $C^4H^4Br^2$ gazeux dégagerait environ + 28, chiffre un peu plus fort que

$$H^2 + Br^2 = 2HBr, \text{ soit } + 24,8.$$

Tous ces rapprochements méritent d'être notés.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. La réaction de l'acide sulfurique sur les composés organiques donne naissance à cinq phénomènes principaux, savoir :

1° La combinaison de cet acide avec la matière organique;

2° La déshydratation, ou

3° L'hydratation (consécutive) de la matière organique;

4° La condensation polymérique de celle-ci;

5° Enfin la destruction profonde du composé organique, avec développement d'acide sulfureux.

Sans m'arrêter au dernier effet, qui se complique en général des quatre autres, je vais examiner les dégagements de chaleur qui répondent à l'accomplissement de ceux-ci. La transformation des carbures d'hydrogène en alcools se rattache au même ordre d'expériences.

2. La combinaison des carbures d'hydrogène avec l'acide sulfurique peut donner naissance :

Soit à des composés stables, que l'eau et les dissolutions alcalines ne décomposent pas, même à 100 degrés et à la longue : ce qui a lieu spécialement avec l'acide sulfurique anhydre ou fumant;

Soit à des composés éthérés, que l'eau et les alcalis résolvent peu à peu à froid et surtout à 100 degrés en acide sulfurique hydraté (ou en sulfates) et en hydrates des carbures primitifs (alcools).

Examinons ces deux cas séparément.

3. J'ai opéré avec une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté, dissolution préparée exprès en condensant le produit de la distillation de l'acide de Nordhausen dans l'acide hydraté pur, obtenu par distillation. Le liquide répondait à la composition suivante :

$$SO^4H + 0,235\,SO^3.$$

1 gramme de ce liquide, mêlé avec 80 parties d'eau à 17 degrés, a dégagé $+ 220^{cal},3$ (1).

L'acide hydraté que j'ai aussi employé renfermait 98 pour 100 d'acide réel, SO^4H. 1 gramme de ce liquide mêlé avec 70 parties d'eau, à 17 degrés, a dégagé $+ 166^{cal},8$.

Ce dernier chiffre a été trouvé identique avec un acide récemment distillé et bouilli depuis vingt-quatre heures, et avec le même acide conservé pendant un mois : ce qui prouve que *la constitution de l'acide monohydraté ne change pas avec le temps*. Cette vérification était utile dans des expériences qui ont duré cinq semaines.

4. J'ai fait agir l'acide sulfurique fumant, tel que je viens de le définir, sur trois carbures d'hydrogène, la benzine, le toluène et l'éthylène.

5. *Benzine.* — Définissons d'abord la réaction chimique. La benzine pure et l'acide sulfurique monohydraté n'exercent aucune réaction appréciable, au moins dans la courte durée d'une expérience calorimétrique. La benzine, au contraire, se dissout aisément et à froid dans

---

(1) 1 *calorie* porte de zéro à 1 degré 1 gramme d'eau ; 1 *Calorie* produit le même effet sur 1 kilogramme d'eau.

l'acide sulfurique fumant, avec le concours d'une agitation convenable. Trois produits prennent naissance, à dose variable, suivant les conditions :

1° L'acide *benzinosulfurique* ordinaire, $C^{12}H^6S^2O^6$, qui est le produit principal à froid, lorsque l'acide fumant n'est pas en trop grand excès. Il se produit à l'état de dissolution plus ou moins étendue, suivant la proportion d'acide fumant employé, ce qui fait varier la chaleur dégagée.

2° L'acide *benzinodisulfurique,* $C^{12}H^6, 2S^2O^6$, se produit surtout quand l'acide fumant est en grand excès; mais il s'en forme quelque dose dans toutes les conditions, comme on peut le vérifier, en se fondant sur cette propriété que son sel de baryte est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide nitrique étendu. Cependant, quand l'acide fumant n'est pas en grand excès, la dose d'acide benzinodisulfurique est négligeable.

3° Le *benzinosulfuride,* $C^{12}H^4(C^{12}H^6S^2O^4)$, se produit également dans toutes les conditions, mais à dose variable, comme on peut le vérifier en étendant d'eau la solution sulfurique de la benzine. Quand l'acide anhydre est en excès sensible, en même temps qu'une proportion notable d'acide monohydraté, la quantité de benzinosulfuride est très-faible et négligeable : ce qui s'explique par cette circonstance que le benzinosulfuride se dissout dans le dernier acide avec dégagement de chaleur très-marqué, et transformation lente en acide benzinosulfurique.

On obtient le benzinosulfuride en grande quantité, surtout lorsqu'on agite un excès de benzine à froid avec l'acide fumant. La proportion s'en est élevée dans mes essais jusqu'au tiers de la benzine transformée en combinaisons sulfuriques. Le composé neutre se retrouve : en partie dissous dans la liqueur sulfurique, dont on peut le précipiter par l'eau ; en partie dans la benzine excédante, dont on peut l'isoler par évaporation spontanée.

Quelles que soient les proportions relatives employées pour la réaction, la quantité d'acide sulfurique combiné à froid, dans une expérience de courte durée, ne surpasse pas la quantité qui répond à l'acide sulfurique anhydre contenu dans l'acide fumant. On peut la doser aisément par la comparaison de deux essais acidimétriques, faits l'un sur un poids connu de l'acide primitif, l'autre sur un poids connu du même acide après réaction de la benzine. Si l'on emploie un excès de benzine, tout l'acide anhydre disparaît aussitôt dans la réaction.

6. Ces faits étant reconnus, j'ai procédé aux expériences calorimétriques. La marche adoptée était la suivante. Dans un tube de verre, mince, un peu large et bouché, on introduit un poids connu d'acide sulfurique fumant, soit $6^{gr},763$. On place le tout dans le calorimètre, qui contient 500 grammes d'eau.

Quand l'équilibre de température est établi, on introduit dans le tube un poids connu de benzine pure, soit $0^{gr},883$; on rebouche le tube et on l'agite vivement. La réaction s'opère; on mesure la chaleur dégagée; au bout de cinq à six minutes tout est dissous.

Au bout de dix minutes, on brise le tube, de façon à tout mélanger avec les 500 grammes d'eau, en mesurant la chaleur dégagée.

On place ensuite la liqueur dans un flacon, où elle s'éclaircit peu à peu, en laissant déposer un précipité de benzinosulfuride, dont le poids est presque insensible. On prend la densité de la liqueur, et on en fait l'essai acidimétrique. Ce titre indique une perte d'acidité équivalente à $0^{gr},530$ d'acide anhydre, SO^3, pour l'expérience dont je cite ici les nombres. Or la benzine employée aurait dû en prendre, d'après un calcul fondé sur la formule $C^{12}H^6 + S^2O^6$: 1,041, soit $0,520 \times 2$, avec perte de moitié de l'acidité : ce qui concorde suffisamment avec le résultat obtenu. J'ajouterai enfin que l'acide fumant

employé contenait 1,100, soit 0,555 × 2 d'acide anhydre avant l'expérience, c'est-à-dire un léger excès par rapport aux proportions convenables pour changer toute la benzine en acide benzinosulfurique.

La concordance approximative de ces trois chiffres, celle des deux premiers principalement, permet de compter sur les résultats calorimétriques.

7. Voici comment je calcule ces derniers : d'après le principe qu'un même système initial étant transformé de deux manières distinctes, la différence entre les quantités de chaleur développées représente la chaleur qui se dégagerait si l'on passait d'un état final à l'autre.

Le poids d'acide fumant employé, dissous dans 500 grammes d'eau, aurait dégagé Q. En agissant d'abord sur la benzine, il a dégagé Q_1; et les produits mêlés avec 500 grammes d'eau, Q_2.

Cette dissolution finale diffère de la précédente, parce qu'une portion de l'acide sulfurique étendu a été remplacée par de l'acide benzinosulfurique étendu; d'où il suit que la transformation de ce dernier composé en benzine et acide sulfurique étendu dégagerait :

$$x = Q - (Q_1 + Q_2).$$

En rapportant cette quantité à l'équivalent de la benzine, soit 78 grammes, je trouve la chaleur absorbée par la réaction suivante :

$C^{12}H^6$ liquide + $2SO^4H$ étendu = $C^{12}H^6S^2O^6$ étendu + H^2O^2 liq.

La moyenne des expériences donne : — $2^{Cal},6$.

Un autre essai, dans lequel l'acide fumant pesait $12^{gr},2855$ et la benzine $2^{gr},65$ (ce qui représente un excès de benzine), a fourni une quantité de chaleur qui, rapportée au poids de l'acide disparu, aurait donné pour

$2SO^4H$ étendu : — $2^{Cal},65$;

les poids relatifs de benzinosulfuride et d'acide benzino-

[redacted]

sulfurique formés étant entre eux comme 3 est à 7, ou à peu près. Ce dernier chiffre, comparé au précédent, paraît indiquer que la formation du benzinosulfuride solide dégagerait à peu près la même quantité de chaleur que celle de l'acide benzinosulfurique dissous; mais je n'y insiste pas, parce qu'il résulte de déterminations diverses, combinées entre elles par voie d'addition et de soustraction.

J'insiste au contraire sur cette circonstance que *la formation de l'acide benzinosulfurique avec l'acide sulfurique étendu et la benzine absorberait de la chaleur* : aussi n'a-t-elle pas lieu directement. C'est pourquoi elle exige le concours d'une énergie supplémentaire, laquelle dérive de l'acide sulfurique anhydre et de l'eau.

On a encore

$$C^{12}H^{6} \text{ liquide} + 2SO^{4}H \text{ pur} + \text{eau}$$
$$= C^{12}H^{6}S^{2}O^{6} \text{ étendu} + H^{2}O^{2} \ldots \quad + 14,3;$$

et d'après la chaleur de vaporisation de la benzine (7,2) donnée par M. Regnault, jointe à mes propres expériences :

$$C^{12}H^{6} \text{ gaz} + 2SO^{4}H \text{ étendu} = C^{12}H^{6}S^{2}O^{6} \text{ étendu} + H^{2}O^{2}$$
$$\text{dégage} : +4,6;$$
$$C^{12}H^{6} \text{ gaz} + 2SO^{4}H \text{ pur} + \text{eau}$$
$$= C^{12}H^{6}S^{2}O^{6} \text{ étendu} + H^{2}O^{2} \ldots \quad + 21,5.$$

On a enfin :

$$C^{12}H^{6} \text{ liq.} + S^{2}O^{6} \text{ solide} + \text{eau} = C^{12}H^{6}S^{2}O^{6} \text{ étendu} \ldots \quad + 34,7$$
$$C^{12}H^{6} \text{ gaz} + S^{2}O^{6} \text{ solide} + \text{eau} = C^{12}H^{6}S^{2}O^{6} \text{ étendu} \ldots \quad + 41,9$$

Le dernier nombre est voisin de la chaleur produite par la réaction suivante :

$$H^{2} + S^{2}O^{6} + \text{eau} = S^{2}O^{4} \text{ dissous} + H^{2}O^{2}, \text{ dégage } + 42,7.$$

On pourrait en conclure que l'acide benzinosulfurique est comparable à l'acide sulfureux, c'est-à-dire formé par oxydation; si l'opinion contraire, d'après laquelle la

benzine joue, vis-à-vis de l'acide sulfurique anhydre, un rôle analogue à l'eau qui le change en acide sulfurique ordinaire, n'était appuyée presque au même degré par les chiffres suivants :

H^2O^2 gaz + S^2O^6 solide = $2SO^4H$ étendu, dégage : + 47,0.

La perte d'énergie dans les trois phénomènes ne diffère pas beaucoup.

On tire encore de là :

$C^{12}H^6$ liquide + S^2O^4 gaz + O^2 + eau = $C^{12}H^6S^2O^6$ étendu,
dégage : + 0,7 ;

valeur qui tend aussi à montrer que l'acide benzinosulfurique n'est pas un vrai dérivé sulfureux, puisqu'il renferme de l'oxygène surajouté.

Ces expressions mêmes, *dérivés sulfuriques* ou *sulfureux*, ne sauraient avoir le sens formel que semblent leur attribuer les formules dites *rationnelles* : car les composants d'une combinaison ne pourraient y être supposés persister que si le système total conservait non-seulement son poids, mais aussi ses arrangements relatifs et surtout son énergie, c'est-à-dire s'il était formé sans dégagement ni absorption de chaleur.

8. Quant à l'acide benzinosulfurique séparé de l'eau, il n'est pas suffisamment connu pour devenir l'objet d'expériences thermiques.

J'avais pensé pouvoir tourner la difficulté en me bornant à sa dissolution dans l'acide sulfurique. Mais la formation de cette dissolution au moyen de la benzine dégage des quantités qui varient beaucoup avec les proportions relatives. En effet j'ai trouvé :

$C^{12}H^6$ dissous dans l'acide fumant, qui ne renfermait plus après la réaction qu'un léger excès d'acide anhydre, a dégagé.......... + 22,9 et + 22,6

ce qui fait pour $C^{12}H^6$ gaz + 30,0.

[redacted]

Dans un autre essai, exécuté en ajoutant la benzine par fractions successives, j'ai trouvé :

1re portion de $C^{12}H^6$ + une proportion d'acide quadruple de la précédente............	+ 26,6
2e portion de $C^{12}H^6$ ajoutée dans la liqueur.	+ 25,2
3e portion de $C^{12}H^6$..................	+ 24,2
4e portion de $C^{12}H^6$..................	+ 18,7
Moyenne.....	+ 21,2

Le poids du benzinosulfuride formé dans la dernière expérience a été trouvé égal à 5 pour 100 du poids de la benzine; ce qui fait $\frac{1}{20}$ à peu près de la benzine dissoute sous cette forme.

En employant un excès notable de benzine (ce qui a donné naissance à un tiers environ de benzinosulfuride), la chaleur calculée d'après le poids total de SO^3 neutralisé a été trouvée égale à + 18,3.

9. *Formation des benzinosulfates.* — Elle fournit des termes de comparaison plus précis pour les réactions.

1° *Chaleur de neutralisation.* — Je dissous au sein du calorimètre un poids connu de benzinosulfate de baryte pur et analysé, dans 40 fois son poids d'eau; j'en précipite la baryte par un excès d'acide sulfurique étendu ($1^{éq} = 2^{lit}$) et je ramène la liqueur à la neutralité, à l'aide d'un poids équivalent de soude étendue. Je déduis de là :

	C
$C^{12}H^6S^2O^6$ dissous dans 550 H^2O^2 + BaO ($1^{éq} = 6^{lit}$), dégage à 13°.	+ 13,
$C^{12}H^6S^2O^6$ dissous dans 550 H^2O^2 + NaO ($1^{éq} = 2^{lit}$), dégage à 13°.	+ 13,

Ce sont les mêmes nombres sensiblement que pour les acides chlorhydrique, azotique, acétique, etc.

2° D'autre part, la *dissolution* des sels de soude et de baryte :

		Cal
$C^{12}H^5NaS^2O^6$ anhydre + 50 fois son poids d'eau, à 14° :		−0,82
$C^{12}H^5NaS^2O^6$, 4HO	»	−3,42
$C^{12}H^5BaS^2O^6$ anhydre	»	+1,315
$C^{12}H^5BaS^2O^6$, 3HO	» à 13° :	−1,32

3° Je tire de là la *chaleur* même *de formation des sels solides :*

$C^{12}H^6$ liq. + S^2O^6 solide + $NaHO^2$
$= C^{12}H^5NaS^2O^6 + H^2O^2$ solide dégage... Cal +60,3

$C^{12}H^6$ liq. + S^2O^6 solide + $BaHO^2$
$= C^{12}H^5BaS^2O^6 + H^2O^2$ solide dégage... +53,5

$C^{12}H^6$ liq. + $2SO^4H$ liq. + $NaHO^2$ solide
$= C^{12}H^5NaS^2O^6$ solide $+ 2H^2O^2$ liq. dégage. +38,5

$C^{12}H^6$ liq. + $2SO^4H$ liq. + $BaHO^2$ solide
$= C^{12}H^5BaS^2O^6$ solide $+ 2H^2O^2$ liq. dégage. +31,8

Ces dernières valeurs sont à peu près la moitié de la chaleur développée lorsque le même acide est saturé complétement par 2 équivalents des mêmes bases :
soit........................... + 66,7 ou + 64,4
pour $2SO^4H$ liquide........ + $2NaHO^2$ ou $2BaHO^2$.

10. *Toluène.* — J'ai exécuté quelques expériences analogues sur le toluène. J'ai trouvé, tous calculs faits (en opérant avec l'acide fumant),

$C^{14}H^8$ liquide + $2SO^4H$ étendu $= C^{14}H^8S^2O^6$ étendu $+ H^2O^2$, dégage Cal — 1,4
$C^{14}H^8$ liquide + S^2O^6 solide + eau $= C^{14}H^8S^2O^6$ étendu dégage...... +35,9

nombres très-voisins de ceux que fournit la benzine.

La dissolution même du toluène dans l'acide fumant, étudiée directement, a dégagé :

Pour une première fraction du carbure. + 28,3
Pour la seconde.................. + 25,6

valeurs un peu plus fortes que pour la benzine (p. 303). Il ne s'est formé que des traces de toluénosulfuride.

Je n'ai pas poussé plus loin cette étude, qui aurait réclamé l'examen comparatif de plusieurs séries de sels isomériques.

11. *Éthylène.* — J'ai fait passer lentement un courant de ce gaz, pur et sec, dans un tube renfermant de l'acide

sulfurique fumant et placé dans le calorimètre : l'accroissement de poids du tube a fourni le poids de l'éthylène combiné. Cette combinaison a lieu avec un premier dégagement de chaleur égal, pour

$$C^4H^4 = 28^{gr}, \text{ à } +31,6;$$

mais il se forme ainsi un ou plusieurs acides conjugués, dissous dans un excès de réactif.

Pour tout ramener à un état final défini, j'ai ensuite brisé le tube dans le calorimètre et mesuré la chaleur produite, laquelle répond, comme on sait, à la formation de l'acide iséthionique. Tout compte fait, j'ai trouvé :

	Cal
C^4H^4 gaz + $2SO^4H$ étendu = C^4H^4, H^2O^2, S^2O^6 (acide iséthionique étendu) dégage	+16,01
$C^4H^4 + S^2O^6$ solide + eau = C^4H^4, H^2O^2, S^2O^6 étendu dégage	+53, 3

Ces chiffres sont supérieurs de + 11,4 à ceux de la benzine gazeuse (+ 4,6 et 41,9) ; mais ils comprennent en plus la fixation de H^2O^2.

Ils sont, au contraire, moindres que la chaleur dégagée lors de la formation du sulfate acide d'ammoniaque dissous, par l'union de

$$AzH^3 \text{ gaz} + S^2O^6 + \text{eau : dégage } +59,6.$$

Je montrerai plus loin comment ces chiffres servent à trouver la chaleur dégagée par l'éthylène changé en alcool et éther ordinaire.

12. *Amylène.* — J'ai encore mesuré la chaleur dégagée lorsque l'amylène est polymérisé sous l'influence de l'*acide sulfurique monohydraté.* En opérant avec 14 parties d'acide pour 1 partie de carbure, à 13 degrés, dans un vase entouré d'eau, la transformation s'opère bien, sans produits secondaires sensibles, et elle ne donne guère naissance qu'à du diamylène :

	Cal
$2C^{10}H^{10}$ liq. = $C^{20}H^{20}$ liq. dégage	+11,8
$2C^{10}H^{10}$ gaz = $C^{20}H^{20}$ liq. »	+22,3

TROISIÈME MÉMOIRE.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ SUR LES ALCOOLS;

PAR M. BERTHELOT.

1. L'acide sulfurique monohydraté s'unit aux alcools en formant des acides éthérés, que l'eau décompose peu à peu, avec régénération des deux composants. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans cette réaction, en opérant :

1° Avec une série d'alcools homologues, depuis l'alcool méthylique jusqu'à l'alcool propylique normal;

2° Avec les alcools butylique et amylique de fermentation, qui appartiennent à une série parallèle;

3° Avec un alcool d'hydratation, l'alcool isopropylique;

4° Enfin avec un alcool polyatomique, la glycérine.

2. La méthode que j'ai employée dans cette étude consiste à partir d'un même état initial : alcool pur, acide sulfurique pur, eau, employés en même proportion, pour arriver à deux états finaux différents. Dans l'un de ces états finaux, les premiers corps sont dissous au sein de l'eau, séparément, sans être combinés l'un avec l'autre; on a mesuré la chaleur dégagée par la dissolution de l'acide dans la masse d'eau du calorimètre, Q, et celle de la dissolution de l'alcool dans la dissolution acide très-étendue, Q'; quantité qui ne diffère pas en fait de la chaleur de dissolution de l'alcool dans la même proportion d'eau pure, comme je l'ai vérifié.

Dans l'autre état final, une portion de l'acide et de l'alcool est combinée, sous forme d'acide éthéré, au sein d'une solution aqueuse étendue, qui renferme en même temps le surplus de l'acide et de l'alcool non combinés. On a mesuré d'abord la chaleur dégagée dans la réaction de l'acide pur sur l'*alcool pur*, Q_1; puis la chaleur dégagée

lorsqu'on mélange ce produit avec la masse d'eau du calorimètre, Q'_1. Cela étant connu, on a la relation

$$Q + Q' = (Q_1 + Q'_1) + x,$$

x étant la chaleur qui serait dégagée si la proportion d'acide éthéré subsistant en dissolution étendue se résolvait en acide étendu et alcool étendu, au degré de dilution finale. Cette proportion étant déterminée d'ailleurs à l'instant même par un essai acidimétrique (que l'on compare avec le poids de l'acide initial), on en déduit la quantité de chaleur pour les équivalents combinés.

3. Appliquons cette méthode à l'alcool ordinaire :

1° On a pris $3^{gr},98$ d'alcool absolu et on les a dissous dans 500 grammes d'eau ; ce qui a dégagé, d'après la moyenne de plusieurs essais concordants
à 17 degrés.......................... $+ 219^{cal},45$
soit pour 46^{gr} ou $C^4H^6O^2 + 640\ H^2O^2$..... $+ \quad 2^{Cal},54$

2° J'ai préparé une provision d'acide sulfurique pur et bouilli, renfermant 98 pour 100 d'acide réel et destinée à suffire à tous mes essais. J'en ai déterminé, à plusieurs reprises, la chaleur de dissolution et la composition, de façon à obtenir des chiffres strictement applicables à mes expériences. D'après ces chiffres, $8^{gr},7075$ (poids employé dans l'expérience qui va suivre) et 500 grammes d'eau à 17 degrés dégagent $1450^{cal},3$; donc

$$Q + Q' = 219,5 + 1450,3 = 1669,8.$$

3° $3^{gr},98$ d'alcool absolu et 8,7075 d'acide sulfurique ont été renfermés et pesés séparément dans des ampoules, que l'on a placées ensuite dans un tube de verre mince et bouché, immergé lui-même dans un calorimètre qui contenait 500 grammes d'eau, à 17 degrés.

On a brisé les ampoules et mélangé l'acide avec l'alcool. La chaleur dégagée a mis cinq minutes à produire un *maximum* dans la marche du thermomètre calorimé-

trique. Ce maximum a duré deux minutes, et l'on a suivi encore la marche du thermomètre pendant dix minutes. Pendant les dix minutes qui ont précédé l'expérience, il n'avait pas varié de $\frac{1}{200}$ de degré. La chaleur dégagée a été trouvée égale à $662^{cal},15 = Q_1$;

4° On a alors brisé le tube de verre et mêlé son contenu avec l'eau du calorimètre, opération qui a produit un nouveau maximum, en moins d'une minute. On a suivi cinq minutes encore le thermomètre. La chaleur dégagée pendant cette deuxième phase égale $786^{cal},63 = Q'_1$.

On a donc :

$$Q_1 + Q'_1 = 1448^{cal},8.$$

La différence entre les deux états finaux répond dès lors à

$$1669,8 - 1448,8 = 221^{cal},0.$$

C'est la quantité de chaleur que dégagerait la décomposition de l'acide éthylsulfurique étendu, qui a pris naissance. Sa formation a absorbé une quantité égale.

5° Reste à définir le phénomène chimique correspondant. A cet effet, on a pris aussitôt la densité de la liqueur finale et on l'a titrée avec de l'eau de baryte. On a trouvé ainsi qu'elle contenait un poids d'acide équivalant à $6^{gr},322$ d'acide sulfurique réel, SO^4H; l'acide primitif en renfermait $8^{gr},533$ (en tenant compte de l'eau excédante). Le poids de l'acide qui demeure neutralisé par l'alcool dans la liqueur étendue est donc égal à

$$8,533 - 6,322 = 2^{gr},211.$$

La proportion combinée est d'ailleurs double de celle-là, puisqu'elle conserve la moitié de son acidité sous sa forme nouvelle d'acide éthylsulfurique.

D'après ces nombres, la neutralisation de $2^{gr},211$ d'acide sulfurique par l'alcool a absorbé $221^{cal},0$; ce qui fait pour 49 grammes de SO^4H neutralisé, c'est-à-dire pour 98 grammes du même acide combiné à l'alcool : $-4^{Cal},90$.

Cette chaleur absorbée répond à la réaction suivante :

$$C^4H^6O^2 \text{ étendu} + S^2O^8H^2 \text{ étendu} = C^4H^4(S^2O^8H^2) \text{ acide éthylsulfurique étendu} + H^2O^2.$$

Dans un second essai, j'ai obtenu........ — 4,48 ;
la moyenne est .... — $4^{Cal},7$.

Observons ici que ce nombre ne diffère pas beaucoup de la chaleur absorbée (— 2,6), dans la formation de l'acide benzinosulfurique dissous, par la benzine pure et l'acide sulfurique étendu. Au contraire, la réaction théorique

$$C^4H^6O^2 \text{ pur} + S^2O^8H^2 \text{ liquide} = C^4H^4(S^2O^8H^2) \text{ étendu} + H^2O^2,$$
dégage : + 14,7.

4. La réaction réelle des deux composants concentrés ne donne pas lieu uniquement à de l'acide éthylsulfurique, mais aussi à de l'eau, comme ces formules le rappellent, et par suite à une portion d'acide et d'alcool non combinés, le tout demeurant mélangé. Il résulte de là que la quantité de chaleur dégagée par la réaction directe de l'acide sulfurique et de l'alcool concentrés varie suivant les proportions relatives.

Dans l'expérience ci-dessus, où les rapports initiaux étaient très-voisins des équivalents, la chaleur dégagée par la réaction des corps concentrés a été trouvée égale à + 7,7 par $C^4H^6O^2$, soit un peu plus de la moitié de la quantité de chaleur donnée par le calcul pour la formation de l'acide étendu. On voit par là que la formation de l'acide éthylsulfurique, au moyen de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool pur, dégage de la chaleur ; tandis que la formation du même acide étendu avec les corps dissous en absorbe.

La *réaction change donc de signe*, suivant la proportion d'eau : fait général dans la formation des éthers, comme je le montrerai plus loin.

5. En suivant la marche qui vient d'être décrite pour

mesurer la chaleur dégagée par la formation de l'acide éthylsulfurique étendu, on peut craindre que le titrage acide, même exécuté peu de minutes après la mesure calorimétrique, n'indique une proportion combinée moindre que celle qui répondrait au moment précis de la mesure elle-même, l'acide éthylsulfurique ayant commencé à se décomposer par la lente réaction de l'eau dans l'intervalle.

Pour répondre à cette objection, j'ai conservé la liqueur pendant plusieurs heures et j'ai vérifié que son titre ne variait pas.

Même à 100 degrés, au bout d'un quart d'heure d'ébullition, la proportion d'acide éthylsulfurique décomposé est seulement de 5 pour 100 de cet acide total; bien que l'évaporation incessante de l'alcool présent dans la liqueur change les conditions de l'équilibre. Après une demi-heure, la quantité décomposée s'élève à 10 pour 100; après trois heures, à 41 pour 100. On avait pris soin de renouveler de temps en temps l'eau évaporée, afin de maintenir l'état de dilution des liqueurs.

Ces résultats établissent le degré de stabilité de l'acide éthylsulfurique et montrent que l'on peut compter sur le dosage primitif.

6. L'acide éthylsulfurique pur ne pouvant être obtenu, parce que la concentration de ses dissolutions le décompose en partie, je me suis attaché à la formation thermique des éthylsulfates cristallisés.

1° *Chaleur de neutralisation.* — J'ai dissous, dans 40 parties d'eau, l'éthylsulfate de baryte cristallisé; j'en ai précipité la baryte par une proportion équivalente d'acide sulfurique ($1^{éq}$ ou $49^{gr} = 2^{lit}$), en mesurant la chaleur dégagée, et j'ai fait une nouvelle mesure thermique en ajoutant un équivalent de soude. Je tire de là :

$C^4H^4(S^2O^8H^2)$ étendu + NaO étendue dégage. . + 13,7,
$C^4H^4(S^2O^8H^2)$ étendu + BaO étendue. . . . . + 13,9.

[redacted]

2° *Dissolution à* 13 *degrés dans* 50 *parties d'eau.*

Éthylsulfate de soude cristallisé : $C^4H^4(S^2O^8NaH), H^2O^2$ absorbe.	$-3,14$
Le même sel anhydre (séché dans le vide froid)............	$-1,02$
Éthylsulfate de baryte cristallisé : $C^4H^4(S^2O^8BaH), H^2O^2$.......	$-2,13$
Le même sel anhydre (vide froid)......................	$+0,35$

3° D'où je tire la *chaleur de formation des éthylsulfates solides :*

$C^4H^6O^2$ liquide $+ 2SO^4H$ liquide $+ NaHO^2$ solide
$= C^4H^4(S^2O^8NaH)$ anhydre $+ H^2O^2$ solide et séparée. $+40,6$,
Avec $BaHO^2$ .... $+33,2$,

si H^2O^2 était liquide, on aurait $+39,2$ et $+31,8$; ces chiffres sont à peu de chose près égaux à la chaleur de formation des benzinosulfates correspondants (p. 305).

Le premier nombre est aussi voisin du nombre relatif au bisulfate de soude, mais fort inférieur à celui qui concerne le sulfate neutre :

$2SO^4H$ liquide $+ NaHO^2$ solide $= S^2O^8NaH$ solide $+ H^2O^2$ solide.. $+43,6$,
$2SO^4H$ liquide $+ 2NaHO^2$ solide $= S^2O^8Na^2$ solide $+ 2H^2O^2$ solide. $+70,2$.

J'ai cru devoir m'étendre sur les procédés employés pour étudier la réaction de l'acide sulfurique et de l'alcool ordinaire ; je serai plus bref avec les autres alcools, la marche des expériences et des calculs étant exactement la même.

7. Le tableau que voici donne la quantité de chaleur dégagée à 13 degrés par les transformations suivantes :

(I) Alcool $C^{2n}H^{2p}O^{2q}$ étendu $+ S^2O^8H^2$ étendu
$= C^{2n}H^{2p-2}O^{2q-2}(S^2O^8H^2)$ étendu $+ H^2O^2$ liquide.

(II) Dissolution de l'alcool $C^{2n}H^{2p}O^{2q}$ dans 100 à 120 fois son poids d'eau.

(III) Alcool $C^{2n}H^{2p}O^{2q}$ pur $+ S^2O^8H^2$ liquide et pur $+$ eau
$= C^{2n}H^{2p-2}O^{2q-2}(S^2O^8H^2)$ étendu $+ H^2O^2$ liquide.

Noms des alcools.	Trouvé.	Moyenne.	II.	III.
Méthylique : $C^2H^4O^2$	$-5,4$ et $-4,8$	$-5,1$	$+2,0$ env.	$+13,8$
Ordinaire : $C^4H^6O^2$	$-4,9$ et $-4,5$	$-4,7$	$+2,54$	$+14,7$
Propylique normal : $C^6H^8O^2$	$-4,45$ et $-3,45$	$-4,05$	$+3,05$	$+15,9$
Isopropylique (de l'acétone) : $C^6H^8O^2$	$-3,5$ et $-3,0$	$-3,3$	$+3,45$	$+17,1$
Isobutylique (fermentation) : $C^8H^{10}O^2$	$-2,2$	$-2,2$	$+2,88$	$+17,6$
Amylique (fermentation) : $C^{10}H^{12}O^2$	$-0,2$	$-0,2$	$+2,8$	$+19,5$
Glycérine : $C^6H^8O^6$ [1]	$-4,0$ et $-2,4$	$-3,2$	$+1,51$	$+15,2$

[1] On a fait le calcul pour la glycérine d'après le poids de l'acide sulfurique neutralisé, sans chercher s'il se formait plusieurs composés acides. L'alcool allylique ne s'est pas prêté aux expériences, parce que l'acide sulfurique concentré le noircit aussitôt, avec dégagement d'acide sulfureux. Le sucre de canne offre la même difficulté. Avec la mannite, la dulcite, le glucose, etc., il se forme des composés visqueux, que l'on ne réussit point à désagréger ni à dissoudre dans l'eau froide du calorimètre. Je donnerai seulement ici les chaleurs de dissolution de ces divers corps et de quelques autres dans l'eau, vers 13 degrés :

$C^6H^6O^2$ (alcool allylique de la glycérine) + 120 parties d'eau	$+2,1$
$C^6H^6O^2$ (acétone) + 120 parties d'eau	$+2,51$
$C^6H^6O^2$ (aldéhyde orthopropylique) vers 23 degrés, environ	$+4,0$

On voit que tous ces liquides dégagent beaucoup de chaleur en s'unissant à l'eau (*Sur la méthode d'expérience*, voir p. 344).

$C^{12}H^{14}O^{12}$ (mannite) + 50 parties d'eau, à 13 degrés	$-4,64$
$C^{12}H^{14}O^{12}$ (dulcite) + 50 parties d'eau, à 13 degrés	$-5,94$
$C^{12}H^{12}O^{12}$ (glucose anhydre) + 60 parties d'eau, à 9 degrés	$-2,25$
$C^{12}H^{12}O^{12}$, H^2O^2 + 40 parties d'eau, à 9 degrés	$-3,93$
$C^{12}H^{12}O^{12}$ (sucre de lait) + 50 parties d'eau, à 13 degrés	$-1,83$
$C^{24}H^{22}O^{22}$ (sucre de canne) + 25 parties d'eau, à 13 degrés	$-0,79$

8. D'après ces chiffres :

1° Les divers alcools dégagent des quantités de chaleur peu différentes en s'unissant à l'acide sulfurique; rapportées à la réaction (III), ces quantités diffèrent de 14 à 19, c'est-à-dire guère plus que les quantités de chaleur dégagées par un même acide uni successivement à plusieurs bases analogues. Cependant elles vont croissant sensiblement de l'alcool méthylique à l'alcool amylique, que les alcools soient purs ou dissous.

2° Ces quantités sont à peu près les mêmes pour les deux alcools isomères, propylique et isopropylique, qu'on les rapporte aux composants concentrés ou étendus d'eau. Fait important, car il montre que les isomères de cet ordre ne se distinguent dans les réactions que par de petites différences thermiques. Cette circonstance d'ailleurs pouvait être prévue; en effet la diversité de constitution de tous ces corps est délicate à préciser et répond après tout à des arrangements moléculaires très-analogues. Les travaux accomplis dans les réactions parallèles, c'est-à-dire les pertes d'énergie des deux systèmes isomères, doivent être à peu près les mêmes.

3° La chaleur absorbée dans l'union des divers alcools dissous avec l'acide sulfurique étendu varie seulement de — 0 à — 5, c'est-à-dire qu'elle est peu considérable, et de l'ordre de grandeur de la chaleur de formation des hydrates définis ; je reviendrai sur cette remarque.

4° La chaleur dégagée par l'union supposée de l'acide sulfurique dilué avec les alcools est également négative, du même signe, et du même ordre de grandeur que la chaleur dégagée dans la formation analogue des combinaisons de carbures, tels que la benzine et le toluène liquide (— 2,6 et — 1,4, d'après les expériences du deuxième Mémoire, p. 301 et 305). Ce résultat montre que la somme des travaux accomplis dans l'union de l'acide sulfurique avec les divers composés organiques est à peu près la

même, malgré la différence de stabilité des deux ordres de composés résultants.

On s'explique cette similitude d'après la remarque que j'ai faite (p. 302), de la perte d'énergie presque égale éprouvée par l'acide sulfurique anhydre : soit qu'il s'unisse à l'eau pour former de l'acide sulfurique étendu, soit qu'il réagisse sur l'hydrogène pour former de l'eau et de l'acide sulfureux dissous. Voici de nouvelles expériences à l'appui.

9. J'ai fait agir l'acide sulfurique fumant sur l'alcool absolu et j'ai mesuré la chaleur dégagée, comme précédemment. J'ai titré l'acide total neutralisé, lequel représente la somme de deux composés isomériques : l'acide éthylsulfurique et l'acide iséthionique. La chaleur totale qui répondait à cette somme a été trouvée égale à

— 3,6 pour SO^4H étendu

neutralisé par l'alcool dissous et changé en acides conjugués étendus (lesquels renferment $2SO^4H$ combinés).

Afin de faire la part de chacun de ces composés, j'ai repris la liqueur étendue, je l'ai mêlée avec de la baryte titrée et chauffée à 100 degrés dans un matras scellé pendant vingt-quatre heures et quarante-huit heures, afin de m'assurer que la décomposition de l'acide éthéré était totale. En effet, dans ces conditions, l'acide éthylsulfurique se change en sulfate de baryte; tandis que l'acide iséthionique demeure à l'état d'iséthionate.

J'ai trouvé ainsi que les 18 centièmes de l'acide total neutralisé dans mes expériences étaient à l'état d'éthylsulfate, et les 82 centièmes à l'état d'iséthionate. D'où je tire en définitive :

H^6O^2 étendu + $2SO^4H$ étendu
= $C^4H^6O^2.S^2O^6$ acide iséthionique étendu + H^2O^2, absorbe... — 3,4
H^6O^2 pur + $2SO^4H$ étendu
= $C^4H^6O^2,S^2O^6$ acide iséthionique étendu + H^2O^2, absorbe..... — 0,9
H^6O^2 pur + $2SO^4H$ liquide + eau
= $C^4H^6O^2,S^2O^6$ étendu + H^2O^2 liquide.................... + 16,0

La chaleur de formation de l'acide iséthionique, d'après cette équation, est donc à peu près la même que celle de l'acide éthylsulfurique (— 4,7 pour l'acide et l'alcool étendus; et + 14,7 pour les mêmes corps purs).

La perte d'énergie est pareille dans la formation des deux ordres de dérivés sulfuriques isomères, qu'ils résistent à l'action de l'eau ou qu'ils en soient dédoublés.

On voit encore que la transformation de l'acide éthylsulfurique en acide iséthionique isomère dégagerait,

pour un équivalent des acides étendus : + 1,3,

c'est-à-dire une très-petite quantité de chaleur : remarque qui se retrouve dans la formation de la plupart des corps isomères, dont la fonction est la même.

On a aussi (la chaleur de vaporisation de $C^4H^6O^2$ étant 9,8 d'après M. Regnault):

$C^4H^6O^2$ liq. + S^2O^6 solide + eau = $C^4H^6O^2S^2O^6$ étendu. +36,4
$C^4H^6O^2$ gaz + S^2O^6 solide + eau = $C^4H^6O^2S^2O^6$ étendu. +46,2

chiffres semblables à ceux de la benzine (+ 34,7 et + 41,9).

Le dernier s'écarte au contraire de la formation de l'acide iséthionique avec l'éthylène (laquelle comprend en plus la fixation de H^2O^2) :

C^4H^4 gaz + S^2O^6 solide + eau liq. = $C^4H^6O^2, S^2O^6$ étendu. + 53,3

On peut enfin déduire de là la chaleur de formation de l'alcool par l'eau et l'éthylène, comme je le dirai bientôt.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE ET SUR LES ALCOOLS;

PAR M. BERTHELOT.

La réaction de l'acide azotique sur les composés organiques, ainsi que la réaction de l'acide sulfurique, donne

naissance à deux ordres de composés distincts, formés en vertu d'une équation pareille et avec séparation des éléments de l'eau : les uns sont de véritables *éthers*, décomposables par les alcalis avec régénération d'acide azotique et d'alcool; tandis que les autres, désignés spécialement sous le nom de *corps nitrés*, ne peuvent plus être dédoublés par des réactions nettes, de façon à reproduire les corps générateurs, c'est-à-dire, dans les cas les plus simples, l'acide azotique et un carbure d'hydrogène.

J'ai mesuré la chaleur dégagée par la formation de la benzine mononitrée, de la benzine binitrée, de la benzine chloronitrée, de l'acide nitrobenzoïque, composés qui appartiennent tous à la seconde classe. J'ai également étudié la formation thermique de composés caractéristiques de la première classe, tels que l'éther azotique ordinaire, la nitroglycérine, la nitromannite, l'amidon azotique et la poudre-coton. Les résultats numériques de mes recherches, obtenus en 1871, ont été signalés déjà par moi dans diverses publications; je crois devoir les reproduire ici, en y ajoutant les détails des expériences.

1. *Benzine nitrée*, $C^{12}H^5AzO^4$. — La réaction qui forme ce composé est la suivante :

$$C^{12}H^6 + AzO^6H = C^{12}H^5AzO^4 + H^2O^2.$$

Je l'exécute au sein d'un petit cylindre de platine, flottant au sein d'un calorimètre de platine qui renferme 500 grammes d'eau; j'opère dans les mêmes conditions que pour mes autres expériences calorimétriques.

L'acide employé n'était pas tout à fait monohydraté. La densité égalait 1,50 et sa composition répondait aux rapports $AzO^6H + 0,67HO$.

Je place 15 grammes de cet acide dans le petit cylindre de platine, que je recouvre à l'aide d'un bouchon enduit de paraffine. Je mesure la température de l'eau du calorimètre avec un thermomètre donnant les $\frac{1}{100}$ de degré; et

la température de l'acide azotique avec un thermomètre plus petit donnant les $\frac{1}{20}$ de degré.

Les deux températures étant amenées à être les mêmes, on enlève le bouchon et on laisse tomber la benzine dans l'acide azotique, au moyen d'une pipette à bec très-effilé et disposé de façon à obtenir des gouttelettes excessivement fines. Pendant cet écoulement, on agite continuellement l'acide, afin de mélanger à mesure l'acide et la benzine; on agite également l'eau du calorimètre. On introduit ainsi un poids connu de benzine, soit $1^{gr},835$ et $3^{gr},670$ dans deux expériences, l'introduction durant en tout deux minutes.

On recouvre alors le cylindre et on le promène à travers l'eau du calorimètre, en le poussant à l'aide du grand thermomètre calorimétrique, qui sert en même temps d'agitateur. On suit la marche de ce thermomètre, ainsi que celle du petit thermomètre immergé dans l'acide. Au bout de six minutes les deux thermomètres s'accordent à $\frac{1}{10}$ de degré près (ce qui représente l'excès de la température de l'acide sur celle de l'eau du calorimètre). La variation de température était de $1^{\circ},70$ et $3^{\circ},45$ dans les deux expériences respectives. On termine en étudiant la vitesse du refroidissement.

On possède alors les données suivantes : d'une part, les poids de l'eau, du platine et des thermomètres réduits en eau, ainsi que leur variation de température; et, d'autre part, les poids de l'acide et de la benzine, ainsi que la variation thermique éprouvée par leur mélange, lequel a changé la benzine en nitrobenzine avec une formation d'eau simultanée.

La chaleur communiquée à l'eau, au platine et aux thermomètres peut être calculée aisément. Quant à la chaleur communiquée à l'acide et à la nitrobenzine mélangés, son calcul rigoureux exigerait la connaissance de la chaleur spécifique de ce mélange; mais il suffit de savoir que cette

chaleur spécifique ne doit pas s'éloigner beaucoup de 0,47, qui est celle de l'acide employé. Dès lors la masse de l'acide et de la nitrobenzine réduite en eau ne s'écartera guère de 8gr,5 à 9gr,5 dans les deux expériences citées; ce qui fait un soixantième environ de la masse échauffée totale. Cette fraction est assez petite pour n'intervenir que pour une faible part dans le calcul de la chaleur dégagée : dès lors celle-ci peut s'évaluer, dans les limites d'erreur des expériences, sans qu'il soit nécessaire de mesurer plus exactement la chaleur spécifique du mélange.

On peut ainsi calculer complétement la chaleur dégagée dans la réaction qui a eu lieu dans le calorimètre. On la rapporte par le calcul à un équivalent de nitrobenzine, soit Q pour

$$\text{le poids } C^{12}H^5AzO^4 = 125^{gr}.$$

En effet le composé formé dans ces conditions est bien de la nitrobenzine. Pour m'en assurer, je l'ai précipité par l'eau après l'expérience, et j'en ai pris la densité, qui a été trouvée égale à 1,194 à 14 degrés. Or M. Kopp a indiqué, à cette température, 1,187. L'écart est assez faible pour que la réaction puisse être acceptée comme véritable.

Cependant cette réaction, dans les conditions de mon expérience, se complique de deux circonstances, dont il importe de tenir compte. D'une part la nitrobenzine demeure dissoute dans l'excès d'acide; et, d'autre part, il se forme, par la réaction même, de l'eau qui doit dégager une certaine proportion de chaleur, en s'unissant avec le surplus de l'acide.

Pour tenir compte de cette dernière circonstance, j'ai fait une série d'expériences destinées à mesurer la chaleur dégagée par le même acide, lorsqu'on y ajoute des proportions d'eau, croissant depuis une limite inférieure à la précédente, jusqu'à une limite un peu supérieure. J'opérais à la même température, dans les mêmes conditions,

le même jour, en répétant chaque essai deux fois. J'ai ainsi obtenu six couples de résultats, dont l'ensemble a permis de tracer la courbe des chaleurs d'hydratation de l'acide, pendant un intervalle qui comprenait l'hydratation correspondant à la nitrobenzine. La chaleur q, correspondant à la proportion d'eau formée en même temps que $C^{12}H^5AzO^4$, peut être ainsi calculée.

Enfin, j'ai choisi celui de ces mélanges qui se rapprochait le plus des données finales de l'expérience relative à la formation de la nitrobenzine. J'y ai dissous de la nitrobenzine pure, dans les mêmes proportions relatives : la chaleur de dissolution obtenue est très-petite. Je l'ai rapportée par le calcul aux données mêmes de l'expérience relative à la formation de la nitrobenzine; ce qui a fourni une valeur q_1 pour le poids $C^{12}H^5AzO^4$. En définitive, le nombre

$$Q - q - q_1$$

représente la chaleur dégagée dans la réaction suivante:

$$C^{12}H^6 + [AzO^6H + 0{,}67\,HO]$$
$$= C^{12}H^5AzO^4\ (\text{isolée}) + H^2O^2 + 0{,}67\,HO.$$

J'ai trouvé, dans les deux expériences citées,

$$+ 35,\ \text{et}\ + 35{,}2,\ \text{en moyenne}:\ + 35{,}10.$$

Pour rapporter ce nombre à l'acide monohydraté vrai, AzO^6H, il convient d'y ajouter la chaleur dégagée dans la réaction de $0{,}67\,HO$ sur ce dernier acide, soit $+ 1{,}5$ d'après mes expériences (ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 448).

On a donc, en définitive :

$$C^{12}H^6\ \text{pure} + AzO^6H\ \text{pur}$$
$$= C^{12}H^5AzO^4\ \text{pure} + H^2O^2,\ \text{dégage}:\ + 36^{\text{Cal}}{,}6.$$

2. *Binitrobenzine,* $C^{12}H^4(AzO^4)^2$. — J'ai préparé ce corps en dissolvant un poids connu de nitrobenzine dans l'acide nitrosulfurique. L'appareil était le même et l'expé-

rience se faisait exactement de la même manière que pour la nitrobenzine; à cela près qu'on a placé dans le cylindre de platine 35 grammes d'un mélange obtenu à l'avance au moyen de 1500 grammes de l'acide azotique précédent et de 2944 grammes d'acide sulfurique bouilli.

Dans ces 35 grammes d'acide nitrosulfurique, on a dissous une fois 1,262 et, dans une autre expérience, 2,534 de nitrobenzine : les élévations respectives de température ont été $0°,73$ et $1°,44$.

On a vérifié que la nitrobenzine était entièrement changée en binitrobenzine. Les calculs et les corrections ont été faits comme précédemment, de façon à obtenir la quantité Q.

Le calcul de q est un peu compliqué. En effet la formation de la binitrobenzine produit ici deux phénomènes : elle change l'hydratation de l'acide nitrosulfurique et elle altère le rapport entre l'acide azotique et l'acide sulfurique en faisant prédominer ce dernier; attendu qu'une portion de l'acide azotique disparaît par le fait de la combinaison. Pour tenir compte de ces deux circonstances, qui étaient destinées à se représenter dans le cours de mes autres expériences, j'ai procédé à plusieurs séries d'essais.

D'abord, j'ai mesuré, directement et par couples d'essais, la chaleur dégagée par le mélange de l'acide azotique

$$(AzO^6H + 0,67\,HO)$$

avec l'acide sulfurique bouilli, en quatre proportions différentes, choisies de façon à comprendre entre leurs limites tous les cas possibles de mes essais. J'ai obtenu ainsi la courbe des quantités de chaleur produites par toute la série des mélanges intermédiaires.

Puis chacune de ces liqueurs étant obtenue en proportion considérable, j'y ai ajouté des proportions d'eau croissant suivant quatre rapports distincts, et qui comprenaient également entre leurs limites tous les cas possibles de mes

[redacted]

essais. J'ai mesuré chaque fois la chaleur dégagée, et j'ai construit les courbes des chaleurs d'hydratation de ces divers systèmes de mélanges.

J'ai obtenu ainsi les éléments nécessaires pour calculer par interpolation la quantité q, dans tous les cas compris dans les limites de mes expériences.

Cette marche est un peu pénible; elle m'a paru la plus convenable pour le but que je me proposais, c'est-à-dire pour l'étude d'une série de formations analogues. Cependant, si l'on n'avait à faire qu'une expérience de ce genre, il serait préférable de mesurer la chaleur dégagée seulement dans trois circonstances, savoir : le mélange des deux acides dans les proportions initiales; le mélange des deux acides dans les proportions finales, qui subsistent après l'expérience réalisée; enfin l'addition de l'eau (dans la proportion même que fournit cette expérience) au mélange qui répond aux proportions finales des deux acides.

Enfin la quantité q_1 a été mesurée directement, en dissolvant un poids connu de binitrobenzine cristallisée, dans un mélange des deux acides et d'eau identique avec celui qui répond à l'état final de la liqueur, au sein de laquelle la binitrobenzine prend naissance. Cette quantité est négative, comme il arrive en général pour la dissolution des corps solides; je l'ai trouvée égale à — 2,69 pour $C^{12}H^4(AzO^4)^2$.

On obtient ainsi la quantité

$$Q - q - q_1.$$

Mais cette quantité se rapporte à la formation de la binitrobenzine au moyen de l'acide nitrosulfurique des expériences. Pour rapporter la réaction à l'acide azotique pur, il convient de tenir compte de la chaleur dégagée par la réaction préalable des deux acides, et de la chaleur dégagée par l'union de AzO^6H avec 0,67 HO. Je trouve

ainsi, tous calculs faits, que la réaction théorique

$C^{12}H^5AzO^4$ pure $+ AzO^6H$ pur $= C^{12}H^4(AzO^4)^2$ cristallisée $+ H^2O^2$, a dégagé $+36,45$ et $+36,35$: en moyenne $+36,4$.

Ce nombre est sensiblement le même que par la benzine mononitrée $+36,6$; en d'autres termes, *la chaleur dégagée est proportionnelle au nombre d'équivalents d'acide fixés.*

La formation totale de la binitrobenzine, à partir de la benzine,

$C^{12}H^6 + 2AzO^6H = C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 2H^2O^2$, dégagerait $+73,0$.

Ces valeurs numériques montrent que la formation des corps nitrés entraîne une perte d'énergie considérable; elle est bien plus grande que la perte d'énergie accomplie dans la formation des éthers azotiques, comme on le montrera tout à l'heure.

On comprend dès lors pourquoi l'énergie explosive des derniers composés est plus grande et leur stabilité moindre. On comprend aussi pourquoi les corps nitrés ne se comportent pas comme des éthers, décomposables par la potasse avec reproduction d'alcool et d'acide. La potasse, dont l'union avec l'acide azotique étendu ne dégage que $13^{Cal},7$, ne peut fournir, par une réaction simple, l'énergie nécessaire pour reconstituer l'acide et la benzine, dont l'union sous forme de nitrobenzine en a dégagé $36^{Cal},5$. Au contraire, cette énergie existe pour l'éther azotique et la nitroglycérine, qui réclament seulement 4 à 6 Calories pour la régénération de chaque équivalent d'acide.

Le chiffre 36,5, relatif à la nitrobenzine, mérite encore d'être remarqué sous un autre point de vue. En effet, c'est à peu près les $\frac{3}{4}$ de la quantité de chaleur dégagée dans la réaction de l'hydrogène sur l'acide azotique étendu, l'acide azoteux demeurant dissous :

$H^2 + AzO^6H$ étendu $= H^2O^2 + AzO^3$ dissous, dégage $+50,5$.

[redacted]

Cette remarque montre que la formation de la nitrobenzine et des corps analogues peut être assimilée à une oxydation. Au contraire, la formation de l'éther azotique et de la nitroglycérine, dégageant beaucoup moins de chaleur, représente une simple substitution des éléments de l'acide aux éléments de l'eau.

III. *Benzine chloronitrée,*

$$C^{12}H^5Cl + AzO^6H = C^{12}H^4Cl(AzO^4) + H^2O^2.$$

J'ai trouvé que cette réaction dégage + 36,40.

On sait qu'elle donne lieu à plusieurs corps isomères : j'en ai déterminé la chaleur de dissolution sur le mélange même formé dans la réaction. Je supprime les détails des expériences, détails qui sont semblables aux précédents.

IV. *Acide nitrobenzoïque,*

$$C^{14}H^6O^4 + AzO^6H = C^{14}H^5(AzO^4)O^4 + H^2O^2.$$

Cette réaction dégage encore + 36,4. Ce chiffre se retrouve donc à peu près constant dans la nitrification de la benzine et de ses dérivés immédiats.

Le toluène, le xylène, le phénol, le phénol mononitré ont fourni des chiffres plus élevés, mais que je ne crois pas devoir donner ici, craignant de n'avoir pu éviter une oxydation partielle du composé organique.

V. *Éther azotique.* — J'ai effectué la formation de cet éther directement dans mon calorimètre, au moyen de l'alcool absolu et de l'acide pesant 1,50, sans addition d'aucun autre corps. Le rendement est à peu près théorique. L'expérience, je le répète, peut être exécutée directement ; mais elle est fort délicate.

Elle s'effectue dans l'appareil décrit précédemment (p. 317), en instillant l'alcool absolu, par gouttelettes excessivement fines, dans l'acide azotique pur et exempt de composé nitreux. En faisant chaque addition, on agite

vivement l'acide, afin d'éviter toute élévation locale de température. On agite en même temps le récipient qui renferme l'acide dans l'eau du calorimètre, afin d'absorber à mesure la chaleur dégagée.

Ce sont là des conditions essentielles. Quand on les observe très-exactement, on parvient à éviter toute réaction secondaire, tout dégagement de vapeur nitreuse, et à changer entièrement ou à peu près l'alcool en éther azotique; ainsi qu'on peut s'en assurer, en précipitant aussitôt le mélange par l'eau, et en récoltant et pesant l'éther formé.

L'addition de l'urée à l'acide azotique monohydraté n'augmente pas les chances de succès, contrairement à ce qui arrive avec un acide moins concentré, comme dans la préparation classique de l'éther azotique.

La seule condition essentielle, c'est d'opérer sur des gouttelettes d'alcool très-fines et très-rapidement mélangées à la masse, de façon à éviter l'élévation de température qui provoque les actions secondaires. L'expérience ne réussit pas toujours; mais on tient compte seulement des mesures calorimétriques qui s'appliquent à une réaction régulière. J'opérais tantôt sur $7^{gr},5$, tantôt sur 15 grammes d'acide azotique, et sur $0^{gr},840$ d'alcool.

La réaction achevée, il convient de verser les produits dans l'eau; autrement une réaction secondaire ne tarde pas à se déclarer. La même chose a lieu d'ailleurs au bout de peu de temps, lorsqu'on dissout dans l'acide azotique monohydraté l'éther azotique pur, préparé à l'avance; opération que j'ai dû exécuter dans le calorimètre, pour pouvoir compléter les données des calculs relatifs à la formation de l'éther azotique.

Tous calculs faits, je trouve que la formation de l'éther azotique

$$C^4H^6O^2 + AzO^6H = C^4H^4(AzO^6H) + H^2O^2$$

[redacted]

dégage $+ 6^{Cal},2$; les corps étant supposés purs, séparés les uns des autres, et à la température ordinaire.

J'ai encore mesuré la chaleur de dissolution de l'éther azotique dans l'eau,

$$C^4H^4(AzO^6H) + 180 \text{ parties d'eau, dégage } + 0,99,$$

d'où je tire

$$C^4H^6O^2 \text{ dissous} + AzO^6H \text{ dissous}$$
$$= C^4H^4(AzO^6H) \text{ dissous} + \text{eau, absorbe } - 3^{Cal},2.$$

Il y a donc inversion thermique du phénomène avec la dilution, précisément comme pour les acides éthylsulfuriques et congénères (*voir* p. 310 et 313).

VI. *Nitroglycérine.* — J'ai préparé la nitroglycérine dans mon calorimètre, au moyen de l'acide nitrosulfurique et dans des conditions analogues à celles décrites récemment par M. Champion, conditions dans lesquelles le rendement s'élève aux $\frac{4}{5}$ de la valeur théorique, les oxydations secondaires étant évitées. J'ai opéré sur 1,201 et sur 1,934 de glycérine. Celle-ci était contenue dans une petite capsule, pesée exactement et versée goutte à goutte au centre du mélange nitrosulfurique. Quand on jugeait suffisante la proportion de glycérine versée, on pesait de nouveau la capsule; la différence des pesées indiquait le poids de la glycérine introduite. Tous calculs faits, j'ai trouvé que la réaction normale

$$C^6H^8O^6 + 3AzO^6H = C^6H^2(AzO^6H)^3 + 3H^2O^2$$

dégage $+ 14,7$; soit $+ 4,9$ par équivalent d'acide entré en combinaison.

Ce chiffre, un peu plus faible que celui de l'éther azotique, montre que l'acide et la glycérine ont conservé *presque* toute leur énergie réciproque dans la combi-

naison ; circonstance qui explique la décomposition si facile de la nitroglycérine et les effets redoutables de cette décomposition.

On a encore :

$$C^6H^8O^6 \text{ dissoute} + 3AzO^6H \text{ étendu}$$
$$= C^6H^2(AzO^6H)^3 \text{ pure} + 3H^2O^2, \text{ absorbe : } -8,8 \text{ ou } -2,9 \times 3,$$

valeur négative, que la chaleur de dissolution de la nitroglycérine ne saurait compenser. Cette inversion thermique est pareille à celle qui a été signalée pour l'éther azotique.

VII. *Nitromannite*. — J'ai préparé ce corps avec l'acide nitrosulfurique. La réaction est lente et se prolonge pendant assez longtemps. J'ai opéré sur 1 gramme de mannite et 30 grammes du mélange acide. En admettant une réaction totale, les nombres que j'ai observés conduisent à $+23^{Cal},5$ pour la réaction

$$C^{12}H^{14}O^{12} + 6AzO^6H = C^{12}H^2(AzO^6H)^6 + 6H^2O^2,$$

soit $+3^{Cal},9$ par équivalent d'acide azotique fixé.

Au contraire, ces composants étant dissous,

$$C^{12}H^{14}O^{12} \text{ dissoute} + 6AzO^6H \text{ étendu}$$
$$= C^{12}H^2(AzO^6H)^6 \text{ pure} + \text{eau, absorberait : } -14,8 \text{ ou } -2,5 \times 6.$$

VIII. *Poudre-coton*. — J'ai préparé ce corps avec l'acide nitrosulfurique. La réaction se prolongeant, j'ai arrêté chaque fois l'expérience au bout de vingt minutes, lavé, séché et pesé la poudre-coton ; ce qui faisait connaître la proportion de l'acide fixé. Elle s'est élevée chaque fois à $4\frac{1}{2}$ équivalents. J'opérai sur 1,188 et 1,241 de coton sec.

La chaleur dégagée a été trouvée de $11^{Cal},4$ par équivalent d'acide fixé, soit pour la réaction normale :

$$C^{24}H^{20}O^{20} + 5AzO^6H = C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5 + 5H^2O^2,$$

$+ 57$ Calories.

[redacted]

Ces chiffres l'emportent sur ceux de la nitroglycérine : ce qui explique la stabilité relative plus grande de la poudre-coton.

IX. *Amidon azotique* (*xyloïdine*). — J'ai préparé ce corps avec l'acide azotique pesant 1,50. La réaction

$$C^{12}H^{10}O^{10} + AzO^6H = C^{12}H^8O^8(AzO^6H) + H^2O^2$$

dégage $+12^{Cal},4$, l'amidon azotique étant isolé sous forme solide.

C'est à peu près la même valeur que pour la poudre-coton par chaque équivalent d'acide fixé. On remarquera que cette valeur est plus forte que pour l'éther azotique et la nitroglycérine, sans cependant atteindre la chaleur dégagée dans la formation de la nitrobenzine : la poudre-coton et la xyloïdine se comportent comme des substances intermédiaires; aussi résistent-elles bien mieux aux alcalis que les éthers azotiques.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LA FORMATION DES ALCOOLS ET SUR L'ÉTHÉRIFICATION;

Par M. BERTHELOT.

I. — *Alcool ordinaire.*

1. La chaleur dégagée par l'union de l'éthylène et de l'eau, donnant naissance à l'alcool, se déduit de la formation de l'acide iséthionique au moyen de l'éthylène (ce volume, p. 306) et de l'alcool (p. 315). J'ai trouvé :

$C^4H^4 + 2SO^4H$ étendu $= C^4H^6O^2, S^2O^6$ étendu dégage .... $+16,0$

$C^4H^6O^2$ pur $+ 2SO^4H$ étendu $= C^4H^6O^2, S^2O^6$ étendu $+ H^2O^2$ liquide .... $-0,9$

ce qui fait pour la formation de l'alcool

C^4H^4 gaz + H^2O^2 liquide = $C^4H^6O^2$ liq. +16,9
C^4H^4 gaz + H^2O^2 liquide = $C^4H^6O^2$ gaz. + 7,1
C^4H^4 gaz + H^2O^2 gaz = $C^4H^6O^2$ liquide. +26,5
C^4H^4 gaz + H^2O^2 gaz = $C^4H^6O^2$ gaz (vers 100 degrés) .... +16,7; à 200° + 16,9
C^4H^4 liquide + H^2O^2 liq. = $C^4H^6O^2$ liq. +10 à + 11 environ(1).

2. Ainsi, la formation de l'alcool au moyen de l'éthylène et de l'eau dégage de la chaleur; le chiffre surpasse même un peu la synthèse directe des éthers amyléniques d'hydracides, lorsqu'on calcule la réaction pour l'état gazeux de tous les corps (ce volume, p. 296).

3. J'étais déjà arrivé à reconnaître comme probable ce dégagement de chaleur dans la formation de l'alcool, par la comparaison des chaleurs de combustion de l'éthylène et de l'alcool (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 391). La valeur calculée était + 13,0 au lieu de + 16,9; mais elle doit inspirer moins de confiance, parce que c'est la différence entre deux nombres 20 fois aussi grands, et qui diffèrent suivant les observateurs (2).

4. Examinons maintenant la synthèse expérimentale de l'alcool. D'abord :

C^4H^4 gaz + $S^2O^8H^2$ pur + eau = $C^4H^4(S^2O^8H^2)$ étendu +31,6
C^4H^4 gaz + $S^2O^8H^2$ étendu = $C^4H^4(S^2O^8H^2)$ acide éthylsulfurique étendu .... +14,7

Le nombre qui répondrait à la formation de l'acide éthylsulfurique concentré est compris entre ceux-là, la

(1) Calculé d'après la chaleur latente de $C^{10}H^{10}$.

(2) Voici les résultats eux-mêmes, réduits en équivalents :

D'après Dulong	336,8-317,8	= 19,0
Favre et Silbermann	332,0-330,5	= 1,5
Andrews	334,5-315	= 19,5
Moyenne		13,0

chaleur de dissolution d'un tel acide devant être moindre que celle de l'acide sulfurique pur.

La seconde phase de la synthèse de l'alcool dégage

$$C^4H^4(S^2O^8H^2) \text{ étendu} + H^2O^2 = C^4H^6O^2 \text{ étendu}$$
$$+ 2SO^4H \text{ étendu} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 4,7$$

On voit donc que la synthèse de l'alcool étendu, à partir de l'éthylène et de l'eau, s'effectue, en définitive, par une suite de réactions exothermiques; elle dégage $14,7 + 4,7 = + 19^{Cal},4$; chiffre dont il convient de retrancher $+ 2,5$, pour revenir à l'alcool pur : ce qui donne en définitive $+ 16,9$.

5. Examinons les réactions inverses. La formation de l'acide éthylsulfurique étendu, au moyen de l'alcool,

$$C^4H^6O^2 \text{ pur} + S^2O^8H^2 \text{ pur} + \text{eau} = C^4H^4(S^2O^8H^2) \text{ étendu}$$
$$\text{dégage : } + 14,7$$

Celle de l'acide éthylsulfurique concentré doit dégager en moins la chaleur de dilution de cet acide, valeur inconnue, mais que l'on ne saurait estimer supérieure à 7 ou 8, d'après les analogies. En fait, la réaction des composants, dans la proportion équivalente, $S^2O^8H^2 + C^4H^6O^2$, a dégagé $+ 7^{Cal},7$. Mais ce nombre correspond seulement aux $\frac{52}{100}$ de 1 équivalent d'alcool ($C^4H^6O^2 = 46^{gr}$), proportion combinée dans les conditions de mon expérience : tandis que la moitié environ de l'alcool et la moitié de l'acide sulfurique étaient demeurés mélangés avec l'eau et l'acide éthylsulfurique formés.

La formation de l'acide éthylsulfurique concentré au moyen de l'alcool doit donc être regardée comme exothermique.

6. Mais cette réaction ne s'accomplit pas en totalité, comme on vient de le rappeler; ce qui s'y oppose, c'est que l'eau formée décompose en sens inverse l'acide éthylsulfurique, avec régénération d'alcool et d'acide sulfu-

rique. Entre ces deux réactions inverses, il doit donc s'établir un certain équilibre, conformément à mes recherches sur les lois générales des réactions éthérées.

Or, il est digne de remarque que l'existence de ces deux réactions opposées et l'équilibre qui les caractérise correspondent au renversement du signe thermique du phénomène avec la dilution : attendu que la formation du même acide dilué par l'alcool dissous et l'acide sulfurique étendu absorbe la chaleur, soit — 4,7 d'après mes expériences (ce volume, p. 309). Les mêmes faits se retrouvent dans l'éthérification des autres acides.

Il arrive presque toujours, dans les réactions chimiques, que le renversement du signe thermique, sous l'influence de la dilution, coïncide avec ces phénomènes d'équilibre, sur lesquels j'ai déjà bien souvent, depuis vingt-deux ans, appelé l'attention des chimistes et des physiciens. Si l'on pouvait connaître exactement les hydrates et alcoolates divers que forment les acides sulfurique et éthylsulfurique, ainsi que la chaleur de formation de chacun de ces corps et leur degré propre de dissociation, dans les conditions des expériences, il est probable que l'on établirait *a priori* (¹) le tableau complet et méthodique des équilibres éthérés, en se fondant uniquement sur le troisième principe général de la Thermochimie (principe du travail maximum).

7. La métamorphose de l'acide éthylsulfurique concentré en éthylène et acide sulfurique,

$$C^4H^4(S^2O^8H^2) = C^4H^4 + S^2O^8H^2,$$

est au contraire un phénomène endothermique, comme la plupart des décompositions pyrogénées. Elle absorbe une quantité de chaleur inconnue, mais comprise nécessairement entre — 14,7 et — 31,6 (*voir* plus haut), c'est-à-dire

(¹) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. IV, p. 68.

[redacted]

une énergie étrangère, empruntée à l'acte de l'échauffement. J'ajouterai que la réaction inverse est accompagnée, comme la plupart des actions pyrogénées, par ces phénomènes de dissociation, dont nous devons la découverte capitale à M. H. Sainte-Claire Deville. En d'autres termes, il existe un intervalle de température pendant lequel l'éthylène s'unit avec l'acide sulfurique concentré; tandis que l'acide éthylsulfurique (même mêlé avec un excès de ce dernier) se dissocie en partie en éthylène et acide sulfurique.

8. Précisons davantage, en nous plaçant dans les conditions ordinaires de la préparation de l'éthylène. Ici l'on a affaire à un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, c'est-à-dire que l'eau intervient : d'une part pour déterminer les équilibres qui répondent à l'opposition entre l'acide éthylsulfurique et l'acide sulfurique mêlé d'alcool ; et d'autre part pour déterminer une autre série d'équilibres, où l'éther ordinaire entre en jeu.

II. — *Éther ordinaire :* $C^4H^4(C^4H^6O^2)$.

1. J'ai mesuré d'abord la chaleur dégagée dans la transformation de l'éther en acide iséthionique : d'où il est facile de passer à l'éthylène et à l'alcool. La marche de l'opération est la même qui a été décrite à plusieurs reprises, pour la benzine et l'alcool notamment (p. 300 et 307). La réaction immédiate de l'éther sur un excès d'acide sulfurique fumant a dégagé en moyenne + 30,0 pour $C^8H^{10}O^2 = + 74^{gr}$; mais cette quantité varie un peu suivant les proportions. Après dilution, et tous calculs faits :

$C^4H^4(C^4H^6O^2) + 2S^2O^8H^2$étendu $= 2(C^4H^6O^2, S^2O^6)$
acide iséthionique étendu $+ H^2O^2$............ $-1,05 \times 2$,

valeur qui diffère à peine du double du chiffre — 0,9,

obtenu pour l'alcool, $C^4H^6O^2$. On a encore

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ liquide} + 2S^2O^8H^2 \text{ pur} + \text{eau} \\ \quad = 2(C^4H^6O^2, S^2O^6) \text{ étendu} + H^2O^2 \text{ liquide} : + 15{,}8 \times 2 \\ C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ gaz } (^1) + 2S^2O^6H^2 \text{ pur} + \text{eau} \\ \quad = 2(C^4H^6O^2, S^2O^6) \text{ étendu} + H^2O^2 \text{ liquide} : + 19{,}2 \times 2 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ liquide} + 2S^2O^6 \text{ solide} + \text{eau} \\ \quad = 2(C^4H^6O^2, S^2O^6) \text{ étendu} + H^2O^2 \text{ liquide} : + 36{,}2 \times 2 \\ C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ gaz} + 2S^2O^6 \text{ solide} + \text{Eau} \\ \quad = 2(C^4H^6O^2, S^2O^6) \text{ étendu} + H^2O^2 \text{ liquide} : + 39{,}6 \times 2 \end{array}\right.$$

L'avant-dernière valeur s'écarte peu des chiffres analogues trouvés pour 1 molécule de benzine (+ 34,7) et d'alcool (+ 36,4).

2. On passe de ces chiffres à la formation de l'acide éthylsulfurique, en retranchant aux trois premiers le nombre $- 1^{Cal},3 \times 2$; ce qui donne

Pour l'éther pur et l'acide sulfurique étendu...	$-2{,}35 \times 2$;
L'éther pur et l'acide sulfurique concentré, puis l'eau, formant l'acide éthylsulfurique étendu, dégageraient........................	$+14{,}5$.

On sait d'ailleurs que l'éther pur se dissout dans l'acide sulfurique concentré, non sans dégager de la chaleur : puis la dissolution se transforme lentement en acide éthylsulfurique.

3. Enfin la transformation de l'éther dissous dans l'eau et de l'acide sulfurique étendu en acide éthylsulfurique étendu absorberait : $-5{,}3 \times 2$; chiffre très-voisin du double de $-4{,}7$ qui répond à l'alcool dissous. J'obtiens cette valeur pour l'éther, d'après sa chaleur de dissolution,

(1) La vaporisation de $C^4H^4(C^4H^6O^2)$ absorbe $-6{,}73$, d'après M. Regnault.

[redacted]

qui est plus grande que pour la molécule d'aucun liquide neutre connu (*voir* la méthode employée, p. 344) :

$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ pur + 200 parties d'eau

dégage à 13°	+ 5,94;
à 6°	+ 5,83;

valeurs comparables à la chaleur de dissolution des

Gaz carbonique	+ 5,6 pour C^2O^4
Gaz sulfureux............	+ 7,7 pour S^2O^4
Gaz sulfhydrique	+ 4,7 pour H^2S^2, etc.
Au contraire la dissolution du gaz éthéré dégage.........	+ 12,6;
Celle du gaz alcool	+ 12,4.

4. *Formation de l'éther par l'alcool.* — Je trouve, par le calcul :

$2C^4H^6O^2$ pur liquide	$= C^4H^4(C^4H^6O^2)$ liq.	$+ H^2O^2$ liq. .	—0,3
$2C^4H^6O^6$ dissous	$= C^4H^4(C^4H^6O^2)$ diss.	$+ H^2O^2$ diss.	+0,5
$2C^4H^6O^2$ gaz	$= C^4H^4(C^4H^6O^2)$ gaz	$+ H^2O^2$ gaz.	+3,0

Ainsi la métamorphose de l'alcool en éther donne lieu à un phénomène thermique négatif ou nul, à la température ordinaire.

A l'état gazeux, il y aurait, au contraire, un léger dégagement de chaleur, mais susceptible d'être renversé par le moindre changement dans les conditions. On s'explique par là la possibilité des équilibres divers qui président à la formation de l'éther, lors de la réaction entre l'alcool et l'acide sulfurique bihydraté, $S^2O^8H^2 + H^2O^2$, dans les conditions industrielles de cette préparation. J'ai donné ailleurs la théorie développée de ces équilibres, dans lesquels interviennent cinq composants (alcool, éther, eau, acides sulfurique et éthylsulfurique), et quatre réactions qui se limitent réciproquement (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 135). Cette théorie complète celle de l'éthérification.

5. *Formation de l'éther par l'éthylène.*

$$\left\{\begin{array}{ll} 2C^4H^4 + H^2O^2 \text{liquide} = C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ liquide} \ldots\ldots & +33,0 \\ 2C^4H^4 + H^2O^2 \text{ gaz} = C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ gaz} \ldots\ldots & +36,1 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll} C^4H^4 + C^4H^6O^2 \text{liquide} = C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ liquide} \ldots\ldots & +16,1 \\ C^4H^4 + C^4H^6O^2 \text{ gaz} = C^4H^4(C^4H^6O^2) \text{ gaz} \ldots\ldots & +19,4 \end{array}\right.$$

6. J'aurais désiré étendre ces expériences à d'autres éthers, spécialement à l'éther méthylique. Ce gaz est absorbé facilement par l'acide sulfurique fumant, en dégageant une quantité de chaleur voisine de $+ 20^{\text{Cal}}$ (pour 46 grammes d'éther), d'ailleurs un peu variable suivant les proportions; mais l'éther ne forme guère d'acide conjugué dans ces conditions. En effet, lorsqu'on ajoute de l'eau, le gaz se redégage avec une vive effervescence.

III. — *Alcool isopropylique.*

1. L'étude thermique de la formation de cet alcool est fort importante, parce qu'il est le type des alcools secondaires. Elle a présenté de grandes difficultés, et je réclame quelque indulgence pour des résultats que j'ai tâché de rendre le moins imparfaits possible. J'ai étudié cette formation en faisant absorber le propylène pur par l'acide sulfurique monohydraté et pesé au sein d'un calorimètre. Le poids du propylène absorbé était connu par la pesée directe des tubes. La chaleur dégagée dans cette première phase, Q_1, varie un peu avec les proportions relatives : en présence d'un grand excès d'acide, j'ai trouvé en moyenne

$$+ 17,0 \text{ pour } C^6H^6.$$

J'ai alors brisé le tube dans le calorimètre, suivant ma méthode ordinaire, et mesuré la nouvelle quantité de chaleur, Q_2.

Si Q représente la chaleur que dégagerait la dissolution pure et simple de l'acide sulfurique,

$$Q_1 + Q_2 - Q$$

[redacted]

sera la chaleur dégagée par la transformation du poids de propylène employé, supposé avoir réagi sur l'acide sulfurique étendu. J'ai trouvé

Pour $C^6H^6 = 42^{gr}$: + 14,92 et + 14,69; moyenne. $+ 14^{Cal},80$.

2. Mais cette quantité de chaleur ne répond pas à une réaction simple : en effet, une portion du propylène est toujours changée, à la fin, en polymères huileux, qui nagent à la surface de l'eau. Pour la calculer, on peut admettre que le reste du propylène demeure à l'état d'acide isopropylsulfurique étendu. En effet, l'expérience prouve qu'une distillation brusque, opérée à la plus basse température possible, ne laisse dégager que des traces d'alcool isopropylique (*voir* aussi, p. 311, sur la stabilité de l'acide éthylsulfurique). Cela étant admis, le dosage de l'acide libre, à la fin de l'expérience, comparé au poids de l'acide total employé, indique le poids de l'acide neutralisé, lequel est proportionnel à celui du propylène changé en acide isopropylsulfurique. Je trouve :

Propylène changé en acide éthéré, sur 100 parties..		65 et 71
»	en polymères » ...	35 et 29

Comme contrôle approché, j'ai rassemblé les polymères, autant que possible; leur poids répondait à peu près au tiers du propylène employé. Cette vérification, quoique grossière, est cependant de nature à augmenter la sécurité dans l'emploi du calcul précédent.

Pour compléter le calcul, il faudrait savoir la chaleur dégagée dans la polymérisation du propylène. A défaut de données directes, qu'il ne semble pas facile d'obtenir, j'adopterai la chaleur dégagée dans la polymérisation de l'amylène gazeux (p. 306), soit + 11,15 pour $C^{10}H^{10}$. D'où résulte

$C^6H^6 + 2SO^4H$ étendu = $C^6H^6(S^2O^8H^2)$ étendu ..... +16,7

$C^6H^6 + H^2O^2$ liquide = $C^6H^8O^2$ alcool isopropylique +16,5

La dernière valeur est très-voisine de + 16,9, obtenue pour l'hydratation de l'éthylène.

3. On voit, par là, que la fixation des éléments de l'eau sur l'éthylène et sur le propylène dégage des quantités de chaleur qui diffèrent très-peu. La diversité de constitution de ces deux alcools, l'un primaire, l'autre secondaire, ne répond qu'à une somme de travaux moléculaires peu considérables, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre pour des isoméries si délicates. J'ai établi (p. 316) qu'il en est de même pour les acides isomères éthylsulfurique et iséthionique, pour les acides racémique et tartrique actifs (ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 151), enfin pour les deux soufres octaédrique et insoluble (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 468).

4. La transformation même de l'alcool isopropylique en alcool normal peut être calculée par induction, à défaut des procédés de transformation directe. En effet, la chaleur de combustion de l'alcool propylique normal serait 476, d'après la différence relative aux alcools méthylique et éthylique (ou 481, d'après les courbes de MM. Favre et Silbermann). Or

$$C^6 \text{ diamant} + H^6 = C^6H^6 \text{ gaz absorbant} - 3,5$$

(d'après les chaleurs de formation de C^4H^4 et de $C^{10}H^{10}$ gazeux), et

$$C^6H^6 \text{ gaz} + H^2O^2 \text{ liquide} = C^6H^8O^2 \text{ liquide dégageant : } +16,5;$$

on tire de là, pour la chaleur de combustion de l'alcool isopropylique, la valeur + 476, qui ne se distingue pas de celle de l'alcool normal. La métamorphose d'un tel alcool dans son isomère ne doit donc dégager que fort peu de chaleur.

SIXIÈME MÉMOIRE.

SUR LA FORMATION DES ÉTHERS

PAR M. BERTHELOT.

J'ai exposé mes expériences sur la formation thermique des éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique de l'amylène; sur la formation des éthers azotiques de l'alcool, de la glycérine, de la mannite et de la cellulose; sur la formation des éthers sulfuriques acides des alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, amylique, ainsi que de la glycérine; sur la formation enfin de l'éther éthylique ou éther ordinaire. Plusieurs de ces formations ont été définies à la fois, depuis les alcools et depuis les carbures d'hydrogène. Je vais compléter ces résultats par l'étude de quelques éthers formés par des acides organiques, tels que l'éther éthylacétique, qui dérive d'un acide gras monobasique, et les éthers méthyloxalique et éthyloxalique, qui dérivent d'un acide bibasique.

L'ensemble de ces expériences embrasse dix-huit éthers, huit acides, neuf alcools, trois carbures d'hydrogène, et fournit des méthodes générales pour l'étude de tous les cas particuliers.

I. — *Éther éthyloxalique*, $C^4H^4[\frac{1}{2}C^4H^2O^8]$ ou $(C^4H^4)^2C^4H^2O^8$.

1. J'ai observé que cet éther, par une exception remarquable entre ses congénères, est décomposé rapidement par les alcalis concentrés, dès la température ordinaire; j'ai mesuré la chaleur dégagée. A cet effet, j'avais commencé par préparer l'éther oxalique et par en vérifier la pureté, à l'aide d'un essai alcalimétrique, conformément au procédé que nous avons proposé, il y a quinze ans, M. Péan de Saint-Gilles et moi, et qui est généralement adopté aujourd'hui.

$0^{gr},784$ d'éther oxalique ont saturé une quantité de BaO équivalant à 0,778 d'éther supposé pur : l'écart représente la limite d'erreur de tels essais.

2. On pèse un certain poids d'éther oxalique contenu dans une ampoule, soit $1^{gr},990$; on place l'ampoule dans un large tube avec un poids connu (tel que $7^{gr},180$) de soude très-concentrée ($NaHO^2 + 3,3H^2O^2$), le tout dans un calorimètre. On brise l'ampoule et l'on agite vivement; la réaction s'effectue et toute la chaleur Q est communiquée au calorimètre en cinq minutes.

On brise alors le large tube, qui contient une masse pâteuse et solidifiée, et l'on en mélange le contenu avec l'eau du calorimètre : ce qui dégage une nouvelle quantité de chaleur, Q′.

Pour s'assurer si la réaction a été complète, on prend la densité de la liqueur, ainsi que son titre alcalin ; en retranchant l'alcali saturé de l'alcali total, on a l'alcali neutralisé par la décomposition et, par un calcul de proportion, l'éther oxalique équivalent, soit $1^{gr},970$. L'écart, qui représente seulement $\frac{1}{100}$, peut être négligé dans ce genre d'essai.

D'autre part, on mesure la chaleur Q_1, dégagée par le même poids de la même solution de soude agissant sur la même quantité d'eau, et la chaleur Q_2, qui eût été dégagée par la formation du poids d'oxalate de soude dissous obtenu dans l'expérience précédente, si cette formation avait eu lieu au moyen de la soude étendue et de l'acide oxalique étendu.

3. Ces quantités connues, la chaleur x, dégagée par la décomposition de l'éther oxalique opérée sous l'influence de l'eau pure, avec formation d'alcool étendu et d'acide oxalique étendu, sera donnée par l'équation

$$Q + Q' = x + Q_1 + Q_2,$$

attendu que les états initial et final sont les mêmes.

J'ai trouvé ainsi :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} C^4H^2O^8 \text{ éther oxalique} + 2\,H^2O^2 \text{ liq.}$$

$= C^4H^2O^8$ acide oxalique étendu $+ 2\,C^4H^6O^2$ dissous, dégage : $+6,66$ et $6,52$, en moyenne $+6,58$ ou $+3,29\times 2$.

$(C^4H^4)^2C^4H^2O^8 + 2\,NaO$ étendue
$= C^4Na^2O^8$ dissous $+ 2\,C^4H^6O^2$ étendu
dégage.................................. $+17,6\times 2$.

Pour tout rendre comparable, j'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'éther oxalique dans 250 parties d'eau à 15 degrés, soit pour

$$(C^4H^4)^2C^4H^2O^8 : +3,08.$$

Donc :

$(C^4H^4)^2C^4H^2O^8$ diss. $+$ eau $= C^4H^2O^8$ diss. $+ 2\,C^4H^6O^2$ diss.
dégage : $+3,50$ ou $+1,75\times 2$.

La décomposition par l'eau de l'éther oxalique pur, ou dissous, dégage de la chaleur. Par conséquent, la formation de ce corps en présence de l'eau absorberait à l'état pur : $-3,29\times 2$; à l'état dissous : $-1,75\times 2$.

On a encore, avec les composants purs :

$2\,C^4H^6O^2$ pur $+ C^4H^2O^8$ solide $= (C^4H^4)^2C^4H^2O^8$ liq. $+ 2H^2O^2$ liq.
dégage : $-3,79$ ou $-1,9\times 2$,

nombre qui deviendrait probablement positif, si l'on pouvait rapporter la réaction à l'acide fondu, c'est-à-dire si l'on en ajoutait la chaleur de fusion, afin de rendre tous les corps comparables. *A fortiori* le deviendrait-il en faisant entrer en compte les hydrates et alcoolates, qui prennent naissance en présence d'un excès d'alcool.

4. La réaction précédente ne s'opère nettement qu'avec les alcalis concentrés. Si l'on mélange, au contraire, une solution aqueuse d'éther oxalique avec une solution de soude étendue, tout étant dissous et homogène, il se produit

encore et une réaction rapide et un dégagement de chaleur ; mais le titrage alcalin final montre qu'une portion de l'acide oxalique est demeurée neutralisée par l'alcool. Dans mon expérience, la réaction immédiate répondait exactement à un partage de l'éther en deux portions égales : l'une changée en oxalate neutre, l'autre en éthyloxalate de soude. Mais ces proportions relatives doivent varier avec les conditions et surtout avec la durée ; car la réaction continue peu à peu.

La chaleur dégagée dans l'expérience précédente est plus faible que dans une décomposition complète, comme on devait s'y attendre. En admettant que la saturation de la soude étendue par l'acide éthyloxalique étendu dégage + 13,7, comme par la plupart des acides, je trouve :

$C^4H^4(C^4H^2O^6)$ ac. éthyloxalique dissous + H^2O^2
= $C^4H^2O^8$ dissous + $C^4H^6O^2$ dissous, dégage : + 3,6 ;

à peu près le même chiffre que pour l'éther oxalique dissous (+ 3,5). D'où l'on conclut encore que le changement de cet éther dissous en acide éthyloxalique et alcool dissous donne lieu à un phénomène thermique sensiblement nul ; précisément comme le changement de l'éther ordinaire en alcool, qui se fait suivant une équation analogue.

II. — *Éther méthyloxalique.*

1. Cet éther est intéressant à cause de son état solide. J'en ai vérifié très-exactement la pureté par des essais alcalimétriques, qui ont donné, par exemple : 0,483 éther calculé, au lieu de 0,485 pesé.

2. J'ai trouvé, par mes expériences thermiques :

$(C^2H^2)^2C^4H^2O^8$ solide + $2H^2O^2$ liquide
= $C^4H^2O^8$ étendu + $2C^2H^4O^2$ étendu . . . . — 0,1
$(C^2H^2)^2C^4H^2O^8$ + 2 NaO étendue
= $C^4Na^2O^8$ étendue + $2C^2H^4O^2$ étendu . . . . . . + 14,25 × 2
$(C^2H^2)^2C^4H^2O^8$ + 200 part. d'eau, se dissout en absorbant. — 2,24

d'où

$2\,C^2H^4O^2$ dissous $+ C^4H^2O^8$ étendu
$= (C^2H^2)^2C^4H^2O^8$ dissous $+ 2\,H^2O^2$. $\quad -2{,}34$ ou $-1{,}17 \times 2$
$2\,C^2H^4O^2$ pur $+ C^4H^2O^8$ solide
$= (C^2H^2)^2C^4H^2O^8$ solide $+ 2\,H^2O^2$ liq. $\quad +1{,}6$ ou $+0{,}8 \times 2$

3. Ainsi la réaction entre les *corps purs*, l'état de l'éther étant le même que celui de l'acide, dégage de la chaleur ; tandis que la réaction inverse des *corps dissous* en dégage également. C'est le même résultat que pour l'éther azotique, l'acide éthylsulfurique et les corps analogues.

4. La décomposition de l'éther méthyloxalique dissous par la soude étendue est beaucoup plus rapide que celle de l'éther éthyloxalique ; après quelques minutes, il ne reste guère qu'un sixième du corps à l'état de méthyloxalate alcalin.

III. — *Éther acétique:* $C^4H^4(C^4H^4O^4)$.

1. J'ai déterminé la formation de cet éther, au moyen du chlorure acétique agissant sur un excès notable d'alcool absolu : soit, par exemple, 1,726 de chlorure acide et 7gr,950 d'alcool. L'alcool doit être très-pur et absolument exempt d'eau [1]. Dans ces conditions, il se forme uniquement de l'éther acétique et de l'acide chlorhydrique, ce dernier demeurant dissous dans l'excès d'alcool, sans former trace sensible d'éther chlorhydrique :

$$C^4H^6O^2 + C^4H^3ClO^2 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + HCl.$$

---

[1] Le chlorure acétique doit être également très-pur : j'en ai vérifié la pureté, en dissolvant un poids connu dans l'eau, puis en faisant un essai alcalimétrique ; chaque proportion du chlorure fournit 2 équivalents d'acide. Cette méthode est beaucoup plus sensible qu'un dosage de carbone ou de chlore. 1gr,356 pesé ont fourni exactement 1,356 calculé.

C'est ce que j'ai vérifié d'abord, en étendant d'eau la liqueur et déterminant le titre acide, qui répondait, à $\frac{1}{100}$ près, à l'équation précédente ($1^{gr},995$ chlorure pesé; 2,020 d'après le titre acide). La moindre trace d'eau dans l'alcool empêche la formation d'une dose presque équivalente d'éther, ce qui accroît d'autant l'acidité; l'excès ci-dessus, soit 0,025, équivaut seulement à 0,006 d'eau dans 7,950 d'alcool, c'est-à-dire à $\frac{1}{1000}$, introduit par accident. On voit que la préparation des éthers par les chlorures acides doit être exécutée avec de l'alcool rigoureusement anhydre.

La seconde vérification consiste à doser le chlore dans la liqueur, en le pesant à l'état de chlorure d'argent. Le chlore ainsi trouvé répondait à 2,000 de chlorure acide.

Si je donne ces nombres et ces détails, c'est que j'ai été surpris par la netteté de la réaction, d'après laquelle un seul des acides dérivés du chlorure acide, l'acide organique, s'unit entièrement à l'alcool; tandis que l'acide chlorhydrique demeure entièrement libre, c'est-à-dire à l'état dissous. Mais si l'on attendait quelques heures, il se formerait peu à peu de l'éther chlorhydrique.

2. La réaction chimique une fois définie, je l'ai réalisée dans le calorimètre, les deux corps pesés séparément et placés dans un large tube bien bouché. On brise la pointe de l'ampoule au chlorure acide, de façon qu'il vienne peu à peu, mais en totalité, en contact avec l'alcool, qui le dissout aussitôt. Une réaction trop brusque exposerait à une explosion. Après trois minutes, on brise le large tube, on en mêle le contenu avec l'eau du calorimètre et l'on mesure la chaleur dégagée.

D'autre part, on mesure la chaleur dégagée par la dissolution du même poids d'alcool dans le même poids d'eau, à la même température, ainsi que la chaleur de dissolution de l'éther acétique dans l'eau (l'éther demeurant dissous dans l'expérience précédente). Cette dernière

quantité a été trouvée pour 1 équivalent

$C^4H^4(C^4H^4O^4)$ + 60 parties d'eau à 15 degrés, dégage. + 3,06;

ce qui fait pour la dissolution du gaz : + 14,0.

Les expériences de dissolution sur des corps aussi volatils que les éthers doivent être exécutées dans des flacons bien clos et presque complétement remplis d'eau, lesquels servent de calorimètres.

On connaît encore par mes autres expériences la chaleur de dissolution du gaz chlorhydrique dans la proportion finale d'eau (ce Recueil, 5ᵉ série, t. IV, p. 468); la chaleur que dégage la dissolution de l'acide acétique (ce Recueil, 5ᵉ série, t. IV, p. 94); enfin la chaleur que dégagerait le poids du chlorure acétique employé, s'il était décomposé simplement par un excès d'eau, en acides acétique et chlorhydrique dissous (ce Recueil, 5ᵉ série, t. VI, p. 290).

3. Ces données étant connues, le calcul se fait comme à l'ordinaire : depuis un état initial défini jusqu'à deux états finaux, dans l'un desquels l'acide acétique et l'alcool sont dissous dans une grande quantité d'eau ; tandis que dans l'autre état ils forment de l'éther acétique. On trouve ainsi

$C^4H^3ClO^2$ pur + $C^4H^6O^2$ dissous
= $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ dissous + HCl dissous,
dans deux essais : + 21,28 et + 21,76; moyenne + 21,52

$C^4H^4O^4$ dissous + $C^4H^6O^2$ dissous
= $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ dissous + H^2O^2 . . . . − 1,8

$C^4H^4O^4$ liquide pur + $C^4H^6O^2$ pur
= $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ pur + H^2O^2 liquide . . . . − 2,0

$C^4H^4O^4$ solide + $C^4H^6O^2$ liquide
= $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ liq. + H^2O^2 solide . . . . − 1,0

$C^4H^4O^4$ gaz + $C^4H^6O^2$ gaz
= $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ gaz (¹) + H^2O^2 gaz . . . . − 6,6

(¹) Chaleur latente : 10,9, d'après M. Regnault.

Il y a absorption de chaleur sous tous les états. Mais dans l'état liquide ou dissous cette absorption est assez faible pour être compensée par la formation des hydrates ou alcoolates, qui prennent naissance en présence d'un excès d'alcool. On retrouverait ainsi les conditions ordinaires des équilibres éthérés.

4. Signalons encore les chiffres suivants : la première phase du phénomène, c'est-à-dire la réaction du chlorure acétique sur un excès d'alcool a produit

+ 19,3 et + 19,2, en moyenne + 19,3.

Si l'acide chlorhydrique s'était dégagé sous forme gazeuse, ce chiffre serait devenu très-petit ; en effet, la réaction entre équivalents égaux d'alcool et de chlorure acide

$C^4H^3ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + HCl$ gaz, dégage : + 2,5
tous gaz, environ.............................. +9,0.

5. La formation théorique de l'éther acétique par l'éthylène :

C^4H^4 gaz + $C^4H^4O^4$ gaz = $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ gaz, dégage . . + 10,1
C^4H^4 gaz + $C^4H^4O^4$ gaz = $C^4H^4(C^4H^4O^4)$ liquide...... + 21,0

chiffres comparables à ceux des éthers amyléniques d'hydracides ;

Soit pour $C^{10}H^{10}$, HI liquide....... + 22,9 ;
Pour $C^{10}H^{10}$, HCl liquide.......... + 20,5 ;

mais inférieurs à la chaleur de formation analogue de l'acétate d'ammoniaque, soit + 27,0.

6. La formation de l'éther acétique par double décomposition est facile à calculer, d'après les données de mes expériences :

$C^4H^4(S^2O^8NaH) + C^4H^3NaO^4$
$= C^4H^4(C^4H^4O^4)$ liq. $+ S^2O^8Na^2$........ + 8,3

[redacted]

		Éthers gazeux.
$C^4H^4(HCl)$ liq. + $C^4H^3NaO^4$		
$= C^4H^4(C^4H^4O^4)$ liq. + NaCl...	+17,2	+12,8
$C^4H^4(HI)$ liquid. + $C^4H^3AgO^4$		
$= C^4H^4(C^4H^4O^4)$ liq. + AgCl...	+42,2	+38,8

Toutes ces réactions sont donc exothermiques.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

SUR LES ÉTHERS DES HYDRACIDES;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. Je n'ai pas trouvé de procédé pour former ces éthers avec les alcools, dans des conditions accessibles aux mesures calorimétriques, cette formation étant bien plus lente avec les alcools qu'avec les carbures d'hydrogène. Mais on peut la calculer, si l'on admet pour la formation des éthers de l'éthylène les mêmes chiffres trouvés pour ceux de l'amylène : ce qui ne doit pas s'écarter beaucoup de la vérité, d'après les faits relatifs aux éthers sulfuriques, nitriques et oxaliques des divers alcools. On trouve ainsi :

$C^4H^6O^2$ gaz + HCl gaz = C^4H^5Cl gaz + H^2O^2 gaz... −2,7
$C^4H^6O^2$ gaz + HI gaz = C^4H^5I gaz + H^2O^2 gaz... −1,3

c'est-à-dire des absorptions de chaleur; précisément comme pour l'éther acétique gazeux.

Les nombres demeurent à peu près les mêmes que ci-dessus, si l'on suppose l'alcool et l'eau liquides, l'hydracide et son éther étant gazeux.

Si l'hydracide seul était gazeux, il y aurait dégagement de chaleur, soit

Pour C^4H^5Cl : +3,4; et pour C^4H^5I : +6,0;

d'après les chaleurs latentes respectives +6,45 et +7,5, *trouvées* par M. Regnault.

Tous les composants dissous dans l'eau, on aurait au contraire

— 16,6 pour C^4H^5Cl, et — 16,0 pour C^4H^5I
(ces éthers étant insolubles).

2. Dans les conditions les plus simples de la préparation des éthers d'hydracides, on dissout le gaz chlorhydrique ou iodhydrique dans l'alcool; puis on chauffe la liqueur, ou bien on l'abandonne à elle-même pendant quelque temps. J'ai cherché à me rendre compte des effets thermiques correspondants. La dissolution des hydracides dans l'alcool dégage beaucoup de chaleur, plus même que dans l'eau. A 14 degrés :

HCl + 9,0 $C^4H^6O^2$ dégage + 18^{Cal},3;
+ 18,3 $C^4H^6O^2$: + 19^{Cal},5;
au lieu de + 17,4 dans l'eau.
HBr + 24 $C^4H^6O^2$: + 23^{Cal},1 au lieu de + 20,0 dans l'eau.
HI donne des nombres voisins.

3. De telles liqueurs, au moment où elles viennent d'être préparées, ne contiennent pas trace d'éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, mais seulement des alcoolates destructibles par l'eau, de l'ordre des combinaisons cristallisées de la dulcite avec les hydracides, que M. Bouchardat a décrites (ce Recueil, 4e série, t. XXVII, p. 168); de l'ordre encore des alcoolates formés par les chlorures de zinc ou de calcium. C'est la décomposition lente de ces premiers composés qui engendre les éthers. Elle a lieu avec séparation d'eau, avec absorption de chaleur considérable (— 16^{Cal} environ pour C^4H^5Cl), et par une véritable dissociation, comparable à celle qui transforme, vers 150 à 200 degrés, les sels ammoniacaux en amides.

La formation des éthers se présente ainsi sous un nouvel aspect, rendant mieux compte des phénomènes d'équilibre

qui la caractérisent. Mais je m'arrête, les applications de la théorie thermique à la formation des éthers étant illimitées.

HUITIÈME MÉMOIRE.

SUR LA FORMATION DES AMIDES;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. La réaction de l'ammoniaque sur l'éther oxalique est immédiate. J'ai profité de cette circonstance pour déterminer la chaleur de formation de l'oxamide. Je prends, par exemple, 1,9495 d'éther oxalique et 10 centimètres cubes d'une solution très-concentrée d'ammoniaque (renfermée dans une ampoule),

$$(AzH^3 + 3H^2O^2 \text{ environ}),$$

et je procède comme avec la soude (p. 339). La réaction est complète au bout de trois à quatre minutes. On mêle alors les produits avec l'eau du calorimètre, etc. Tous calculs faits ([1]) :

$(C^4H^4)^2C^4H^2O^8$ pur $+ 2AzH^3$ étendue
$= C^4H^4Az^2O^4$ solide $+ 2C^4H^6O^2$ étendu
a dégagé.......................... $+26,2$ et $+26,6$;
en moyenne.............. $+26,4$ ou $+13,2\times 2$.

Or, la formation de l'oxalate d'ammoniaque avec l'éther oxalique

$(C^4H^4)^2C^4H^2O^8$ pur $+ 2AzH^3$ étendue
$= C^4H^2O^8 . 2AzH^3$ dissous $+ 2C^4H^6O^2$ étendu, dégagerait, d'après les données obtenues avec la soude.. $+16,0\times 2$.

([1]) J'ai encore étudié l'action de l'ammoniaque étendue sur l'éther oxalique, dissous à l'avance dans une grande quantité d'eau. Cette réaction a dégagé $+8,2\times 2$; elle ne donne pas naissance à de l'oxamide : tout demeurant dissous, même après plusieurs jours, sans doute sous la *forme* d'éther oxamique.

En retranchant de la différence (16,0 — 13,2) 2, la chaleur de dissolution de l'oxalate d'ammoniaque, — 4,0 × 2, on trouve que la formation de l'oxamide depuis le sel solide :

$C^4H^2O^8, 2AzH^3$ cristallisé
$= C^4H^4Az^2O^4 + 2H^2O^2$ liquide, absorbe — 2,4 ou — 1,2 × 2.

Dans les conditions de la métamorphose directe, l'eau prend l'état gazeux; dès lors :

$C^4H^2O^8, 2AzH^3$ cristallisé
$= C^4H^4Az^2O^4 + 2H^2O^2$ gaz, absorbe — 21,7 ou — 10,8 × 2.

Je rappellerai que la transformation du formiate d'ammoniaque dissous en amide dissous, les deux états étant aussi comparables, absorbe — 1,0, chiffre très-voisin de — 1,2 et très-voisin aussi de l'absorption de chaleur produite dans la formation des éthers.

Réciproquement, la fixation de l'eau sur l'oxamide (comme sur le formamide), avec production de sels ammoniacaux, dégage de la chaleur, soit + 2,4 pour l'oxamide; précisément comme la fixation de l'eau sur les éthers.

On voit par là que *l'hydratation des composés organiques dégage de la chaleur,* qu'il s'agisse de la décomposition des éthers dissous en acides et alcools étendus, ou de la transformation des amides en sels ammoniacaux : résultat général sur lequel j'ai appelé l'attention dès 1865, et qui se trouve confirmé et précisé par les présentes expériences. Il est facile d'en comprendre toute l'importance dans la théorie de la chaleur animale.

LE POISON DES MATIÈRES PUTRIDES, LES BACTÉRIES, L'INTOXICATION PUTRIDE ET LA SEPTICÉMIE;

PAR M. LE Dr P.-L. PANUM,
Professeur de Physiologie à l'Université de Copenhague.

J'ai déjà publié en 1856 des recherches expérimentales sur ce sujet, à la suite d'expériences que j'avais faites pendant l'hiver 1855-1856. Ce Mémoire (1) ne fixa pas beaucoup l'attention des physiologistes ni des médecins jusqu'au commencement de l'année 1864. J'étais alors depuis onze ans professeur de Physiologie à l'Université allemande de Kiel, lorsque je fus appelé à l'Université de Copenhague. Je voulais, avant mon retour dans mon pays natal, réunir une série de recherches sur la Physiologie pathologique, que j'avais faites pendant mon séjour à Kiel (2). J'étais encore occupé de la rédaction de ces travaux lorsque la guerre entre le Danemark et l'Allemagne éclata. Cette guerre précipita mon retour à Copenhague, et me força d'abréger ma publication. Je me bornai donc à donner un résumé très-bref des résultats que j'avais obtenus sur le poison putride, sous la forme de la Note suivante ajoutée à mon Mémoire sur l'embolie.

1° Le poison putride, contenu dans la chair putréfiée

---

(1) *Bibliothek for Laeger*, april 1856, p. 253-285. Écrit en danois, ce Mémoire resta inconnu en dehors du Danemark, jusqu'à l'année 1859. A cette époque, M. Busch en a donné un compte rendu dans le journal allemand *Schmidt's Jahrbücher*, 1859, cahier 2, p. 213-217.

(2) Ces publications ont été insérées dans les *Archives de Virchow* (*Virchow's Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie*, t. XXVII, XXVIII und XXIX, 1863-1864); elles ont paru ensuite à part sous le titre : *Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie uud Pathologie der Embolie Transfusion und Blutmenge*. Berlin, 1864. Druck und Verlag von G. Reimer (286 pages).

des chiens, et qu'on obtient par de l'eau distillée et par la filtration répétée, n'est pas volatil, mais fixe; car il ne passe pas à la distillation et reste dans la cornue.

2° Le poison putride n'est détruit ni par la coction, ni par l'évaporation; il conserve ses qualités vénéneuses même si la coction a été continuée pendant onze heures, et même si l'évaporation effectuée à 100 degrés a été poussée jusqu'à dessiccation complète.

3° Le poison putride est insoluble dans l'alcool absolu; mais il est soluble dans l'eau, et il est contenu dans l'extrait aqueux, qu'on obtient par traitement avec de l'eau distillée, des matières putrides desséchées par la chaleur, et préalablement traitées par l'alcool.

4° Les matières albuminoïdes, qui se trouvent souvent dans les liquides putrides, ne sont pas vénéneuses par elles-mêmes, mais seulement par la circonstance que le poison putride est fixé et condensé à leur surface; on peut le séparer de ces matières par un lavage soigné et prolongé.

5° L'intensité du poison putride est comparable à celle du venin des serpents, du curare et de quelques alcaloïdes des plantes; car $0^{gr},012$ du poison obtenu par le traitement avec de l'eau distillée des matières putrides, après les avoir fait bouillir pendant longtemps et sécher à la température de l'eau bouillante et les avoir soumises à l'action de l'alcool absolu, est à peu près la dose suffisante pour tuer un petit chien.

Je n'ose pas décider la question de savoir si le poison putride agit directement sur le système nerveux, ou s'il agit comme un ferment, en produisant une décomposition du sang par laquelle se formeraient peut-être des matières nuisibles pouvant agir ensuite sur le système nerveux. La circonstance remarquable que le poison putride ne perd pas son efficacité, soit à la température de l'eau bouillante, soit par l'action de l'alcool absolu, le distingue, en tout cas, des ferments connus.

Je n'ose pas non plus me prononcer sur la question de savoir si le poison putride joue ou ne joue pas un rôle dans le typhus, dans le choléra, dans la pyohémie, dans le charbon, etc.

La communication qui suit a été publiée, il y a deux ans, dans les *Archives de Virchow* (*Virchow's Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie*, Bd. LX, p. 301 et 352). M. Pasteur m'a encouragé à la faire traduire en français, et il a bien voulu se charger d'en surveiller la publication ([1]). L'intérêt que l'Académie de Médecine de Paris a témoigné pour les questions qui y sont traitées et la bienveillance avec laquelle on a reçu mon travail en Allemagne m'ont encouragé à suivre le conseil de M. Pasteur.

I. Préoccupé de travaux bien différents et fort éloignés des recherches de Physiologie pathologique que j'avais commencées en 1855-1856, je n'avais plus suivi avec attention, dans la période de 1863-1873, les conséquences ultérieures de ces études; mais j'ai enfin reconnu qu'un enthousiasme exagéré pour le rôle des bactéries menaçait de submerger mes études sur le poison putride. Lorsque je lus les publications dont j'avais négligé, dans l'intervalle, de prendre connaissance, j'appris avec plaisir que mes travaux avaient porté fruit et provoqué maintes recherches nouvelles. Ma Note sur ce qu'on appelle l'infection putride ou septique avait eu le bonheur inespéré de mettre, pendant quelque temps, à l'ordre du jour la question du poison putride avec l'importance que je lui avais

([1]) La Rédaction des *Annales*, en ouvrant son Recueil au Mémoire de M. le Dr Panum, et en le portant à la connaissance des physiologistes et des chimistes français, n'entend pas accepter toutes ses appréciations historiques et réserve son opinion sur certaines déductions de l'auteur.

(*Note de la Rédaction.*)

attribuée, et de soulever toute une série de travaux analogues. Une main amie m'informa occasionnellement que l'Université de Marbourg avait, en 1865, promis un prix à quiconque éluciderait complétement cette question. Je vis ensuite qu'à Munich on avait accordé des prix à deux Mémoires traitant le même sujet, l'un de Hemmer ([1]), l'autre de Schweninger ([2]), 1866, auxquels vint s'adjoindre une dissertation de L. Müller ([3]), enrichie d'expériences. J'appris, en outre, qu'à Dorpat, principalement grâce aux efforts de Bergmann, avaient paru sur cette question les travaux consciencieux de Raison ([4]), Weidenbaum ([5]) et Schmitz ([6]), appuyés sur de très-nombreuses expériences pratiquées sur des animaux vivants; je sus en outre que Bergmann ([7]) avait ensuite réuni ces travaux, en y joignant ses propres recherches, faites en partie conjointement avec Schmiedeberg et Dragendorff; enfin qu'à ces publications

---

([1]) M. Hemmer, *Études expérimentales de l'effet produit par des matières putrescentes sur l'organisme animal.* Mémoire ayant remporté le prix. Munich, 1866.

([2]) F. Schweninger, *De l'effet produit par des substances organiques putrescentes sur l'organisme animal vivant.* Mémoire ayant remporté le prix. Munich, 1866.

([3]) L. Müller, *Études expérimentales sur une cause de maladie et de mort, le poison dit* putride, *contenu dans des matières putrescentes.* Dissertation inaugurale. Munich, 1867.

([4]) W. de Raison, *Notes expérimentales relatives à la connaissance de l'intoxication putride et du poison putride.* Dissert. inaug. Dorpat, 1866. 36 expériences faites sur des chevaux.

([5]) E. Weidenbaum, *Études expérimentales sur l'isolement du poison putride.* Diss. inaug. Dorpat, 1867. 43 expériences faites sur des chiens et des chats.

([6]) A. Schmitz, *Sur la question du poison putride.* Diss. inaug. Dorpat, 1867. 73 expériences faites sur des chiens.

([7]) Dr E. Bergmann, *Le poison putride et l'intoxication putride,* t. I. Dorpat, 1868. — Bergmann et Schmiedeberg (*Med. Centralblatt*), 1868, p. 497. — Bergmann, *Sur la question de l'intoxication putride* (*Journal allemand de Chirurgie*, t. I, 4e cahier, p. 376).

[redacted]

étaient venues se joindre celles de Petersen (1), A. Schmidt (2), H. de Brehm (3) et Ravitsch (4).

Je trouvai que, même avant l'apparition de ces travaux, O. Weber (5) et Billroth (6) avaient pris connaissance de mes recherches, dont quelques points avaient été soumis par eux à des épreuves expérimentales et qu'enfin Fischer (7), Zuelzer et Sonnenschein (8) s'étaient occupés d'obtenir le poison putride à l'état de pureté.

Si j'avais lu, au moment de leur publication, les recherches qui se reliaient et se rattachaient aux miennes, ou plutôt au résumé reproduit plus haut de mon étude sur l'infection putride ou septique, j'aurais eu bien des motifs pour donner au public le supplément des détails confiés à la *Bibliothek for Läger*, dans l'année 1856. En effet, dans les écrits précités, on regrette souvent que mon travail original soit inabordable à ceux qu'il intéresserait et inintelligible à cause de la langue danoise employée par moi. Quelques personnes ont eu connaissance d'un extrait publié par une main étrangère dans les *Annales* de Schmidt et, se figurant que cet extrait reproduisait mon travail au grand complet, ont regretté que j'eusse en-

---

(1) C. PETERSEN, *Nouveaux documents sur l'action du venin putride du sang qui pourrit.* Diss. inaug. Dorpat, 1869. 49 expériences faites sur des chiens.

(2) A. SCHMIDT, *Recherches sur la sepsine.* Diss. inaug. Dorpat, 1869.

(3) H. DE BREHM, *Sur la mycose septique.* Diss. inaug. Dorpat, 1872.

(4) J. RAVITSCH, *Sur la question de l'infection putride et ses rapports avec l'anthrax malin* (charbon). Berlin, 1872.

(5) O. WEBER, *Etudes expérimentales sur la pyémie, la septicémie et la fièvre.* (*Deutsche Klinik,* 1864. Nos 48-51, 1865, 2-8).

(6) BILLROTH, *Observations et études sur la fièvre traumatique et les maladies accessoires provenant de blessures.* Langenbeck, *Archives chirurgicales,* VI, 1865, p. 372 et suiv.

(7) FISCHER, *Med. Centralblatt,* 1868, p. 661.

(8) ZUELZER et SONNENSCHEIN, dans la feuille hebdomadaire de *Clinique berlinoise,* 1869, n° 12.

tièrement négligé tel et tel point, par exemple, l'influence des changements de température ([1]).

Bien loin de me plaindre de ce que mes successeurs n'ont pas tenu compte d'un travail original rédigé dans une langue étrangère qu'ils ne comprenaient pas, ce qui est tout à fait ma propre faute, j'ai lieu, au contraire, de prier ceux qui, dans leurs écrits, m'ont en quelque sorte invité à traduire l'ensemble de ma publication, d'excuser mon silence prolongé et de se persuader que des occupations pressantes et variées m'ont seules empêché d'acquiescer à leur désir; je dois d'ailleurs leur savoir gré et les remercier de leur confiance, eux qui ont accordé une attention si scrupuleuse à mon aride résumé, publié sans preuves à l'appui, sans pièces justificatives. Si maintenant, après une si longue série d'années, après que tous les points essentiels indiqués dans mon résumé ont été pleinement confirmés par tous ceux qui ont fait des expériences relatives à cette question, je me vois néanmoins forcé de revenir à mon travail originel, ce n'est point pour de mesquines et misérables prétentions de priorité; c'est chose parfaitement indifférente pour la Science, que celui qui a eu le bonheur de constater un fait s'appelle Pierre ou Paul et, personnellement, dans ma situation actuelle, je ne tiens guère à ce que l'on attribue à moi ou à l'un de mes successeurs la priorité de telle ou telle découverte. Le motif qui me

([1]) Elles ont pu être confirmées dans l'idée erronée que cet extrait constituait une reproduction complète, parce que, dans la dissertation de Billroth (Ch. I, p. 397), renvoyant à mon travail original, il s'est glissé une faute typographique; car on a imprimé *Bibliothek for Läger*, Avril 1856, p. 253-258 au lieu de p. 253-285, et cette faute a eu le malheur d'être reproduite par d'autres, tels que Schmitz, p. 8, et L. Müller, p. 11. Aussi les lecteurs qui ne pouvaient recourir à mon travail original ont-ils dû croire qu'il ne se composait que de cinq pages, tandis qu'il en comprenait réellement trente-deux, d'une concision aussi dense et aussi substantielle que possible.

guide, c'est que je crois mes recherches et mes constatations éminemment propres à élucider une question à l'ordre du jour, savoir : si les organismes microscopiques, surtout les bactéries, qui se trouvent généralement dans les liquides putrescents, causent, oui ou non, et jusqu'à quel degré, les symptômes qui se manifestent dans ce qu'on appelle la *septicémie*.

II. Nous nous attendons à l'étonnement de ceux qui croient que nous avons appris seulement grâce à des travaux postérieurs, notamment aux recherches mémorables de Pasteur, F. Cohn, etc., que les organismes microscopiques ne proviennent pas d'une génération équivoque, d'une abiogénèse ou hétérogénèse, mais de germes répandus dans l'air et dans l'eau et que ces organismes ont une part essentielle à maint phénomène, sinon à tous les phénomènes de fermentation, ainsi qu'à la genèse de nombreuses maladies. Voici la vérité sur ce point : Dès mes premières études, j'avais été, dans ma jeunesse, vivement intéressé par la preuve, donnée par Schwann, que la fermentation alcoolique dépendait du champignon de la levûre et par le travail de Helmholtz, oublié aujourd'hui par bien des personnes, mais conservant encore toujours son importance, sur l'influence des organismes, antérieurement découverts par Needham, que l'on trouve dans les liquides putrescents pour le développement de la putréfaction. En 1851, dans le laboratoire de Lehmann, j'avais appris à connaître l'étonnante promptitude avec laquelle des organismes microscopiques particuliers, appelés plus tard *torulacées de l'urine,* se manifestent dans l'urine alcalinisée et j'avais remarqué que l'urine, saturée de ces organismes, attaque rapidement l'urine acide normale, c'est-à-dire la rend alcaline, en décomposant l'urée et en multipliant à l'infini les organismes microscopiques. J'y avais pareillement appris que, dans la fermentation acétique, il se

manifeste un organisme végétal microscopique, le *mycoderma aceti*, qui active et facilite à un haut degré cette fermentation, sans toutefois être absolument nécessaire pour la transformation de l'alcool en acide acétique. Une étude critique des recherches déjà publiées en 1851 m'avait pleinement convaincu, et avec moi, je pense, la plupart des physiologistes militants de cette époque, que ces organismes microscopiques, qui apparaissent dans les liquides fermentants et putrescents, ainsi que dans un grand nombre de réactions chimiques, ne proviennent point d'une génération équivoque (spontanée), mais de germes ou organismes suspendus à l'état de poussière dans l'atmosphère et dans les eaux. Ceux qui croient que cette théorie ne date que de 1860 et qu'elle est due notamment aux écrits, d'ailleurs très-importants et très-intéressants, de Pasteur et de F. Cohn, pourront s'assurer de leur erreur, s'ils veulent remonter aux publications plus anciennes. Ils n'ont, du reste, qu'à remonter au résumé publié en 1863 dans le tome VIII, p. 628-653 des *Leçons sur la Physiologie* de Milne Edwards, où il est tenu suffisamment compte de l'initiative due aux savants allemands.

Comme preuve spéciale du vif intérêt que plus tard encore je pris à cette question, je puis citer un article que j'insérai dans la *Bibliothek for Läger*, juillet 1857. J'y réfutais les prétendues preuves que Cienkowsky ([1]) et F. Cohn croyaient avoir trouvées de la génération spontanée de quelques organismes microscopiques unicellulaires et multicellulaires, preuves acceptées comme victorieuses et péremptoires par plus d'un savant, notamment par O. Funke. La pensée que certains organismes microscopiques pou-

---

([1]) Celui-ci, paraît-il, avait cultivé, à son insu, des bactéries sur des tranches de pomme de terre, comme le fit plus tard F. Cohn, mais à bon escient et de dessein prémédité.

vaient produire des maladies spécifiques, soit générales et fébriles, soit purement locales, m'était familière dès l'année 1855 et me paraissait fondée sur toute une série de faits. J'avais lu et étudié avec beaucoup d'intérêt les publications de Bassi et de ses successeurs, en date de 1835, sur la maladie causée aux vers à soie par un champignon, la muscardine, et les observations du même genre de Hannover ([1]), 1839 et 1842, ainsi que le travail de C. Manicus ([2]), 1843, sur une maladie analogue des tritons et de l'épinoche, ainsi que les conclusions générales, alors prématurées, du dernier, qui, comme le fit Henle ([3]), attribuait toutes les maladies dites plus tard *zymotiques* aux organismes microscopiques répandus dans l'air et dans l'eau. Les Communications de Hugo de Mohl sur le champignon, regardé comme cause de la maladie de la vigne, étaient alors dans toutes les mémoires. On savait très-bien, grâce aux découvertes de Schönlein, Gruby, Remak, Meissner, Virchow, etc., que certaines affections cutanées de l'homme, telles que la teigne faveuse, la *porrigo decalvans,* le ptyriasis versicolore et la mentagre sont produits par des champignons et la corrélation existant entre le *muguet* et un champignon était devenue très-vraisemblable, si elle n'avait pas été complétement démontrée par les observations et les publications du Suédois Berg (1847). Divers faits, que j'avais personnellement constatés, m'avaient mis sur la voie de cette théorie. Déjà la durée constante de l'incubation de la rougeole (13 à 14 jours), que j'avais pu constater aux îles Féroé, et des observations analogues, connues antérieurement et d'une exactitude incontestable,

---

([1]) Ses Communications étaient relatives au champignon qui rend les mouches malades.

([2]) *Bibliothek for Läger*, 1843.

([3]) *Manuel de Pathologie rationnelle*, I, p. 457-493, et ses *Recherches pathologiques*, 1840.

qui donnaient une durée à peu près égale à l'incubation de la petite vérole, ainsi que le temps déterminé que mettaient à se produire les pustules de la vaccine, tout cela, joint aux essais d'inoculation faits avec des croûtes de *tinea favosa*, etc., par Remak et d'autres, indiquait avec une grande probabilité que la rougeole, la petite vérole, etc., étaient dues au développement d'un organisme microscopique. Certaines observations faites par moi à Bandholm, en 1850, où une petite épidémie de choléra, la première qui se fût manifestée en Danemark, me fit envoyer avec une mission officielle, me conduisirent à concevoir et à émettre, comme une conjecture très-vraisemblable, l'idée que le développement d'un champignon particulier était en corrélation intime avec le choléra (¹).

III. On comprendra maintenant que je tenais extrêmement à savoir si les organismes microscopiques trouvés dans les liquides putréfiés, et qui, dans les circonstances ordinaires y naissent et s'y produisent toujours, avaient avec le complexus symptomatique, désigné sous le nom d'*infection putride* ou *septique*, des rapports tels que celui-ci ne pouvait se produire lorsque ces organismes microscopiques étaient éliminés ou détruits. J'avais conçu, *a priori*, la pensée et l'espoir secret que la présence des organismes microscopiques finirait par être démontrée comme étant nécessaire.

D'autre part, les travaux de Magendie, Gaspard, Stich et Virchow conduisaient à penser que tel ou tel produit chimique, isolé ou combiné avec d'autres et se produisant pendant la putréfaction, pourrait bien en être le principe

---

(¹) *Hospitalsmeddelelser*, 3ᵉ volume, article réimprimé et publié à part sous le titre (danois) de : *Sur l'épidémie de choléra à Bandholm*, 1850, 84 pages in-8.

réellement actif; il fallait avoir l'œil sur les produits de décomposition inconnus avant les recherches de Gaspard, sur les matières *extractives* et sur les substances albumineuses en état d'altération. Dans le cours de mes recherches, je m'assurai cependant que les organismes microscopiques ne pouvaient jouer le rôle que je leur avais prêté *a priori* et que ce qui importait en premier lieu était de préciser autant que possible la nature chimique du poison à étudier. Quand j'eus terminé mon travail et que je commençai à en exposer les résultats, voyant que ma première conjecture était complétement réfutée, je n'avais plus de raisons pour montrer comment cette hypothèse avait servi de fil conducteur à mes recherches. J'étais d'ailleurs forcé de me dire que bien peu de personnes étaient alors disposées à reconnaître *a priori* aux organismes microscopiques une importance égale à celle que je leur avais accordée. Je me bornai donc, à propos de l'expérience qui me semblait réfuter cette hypothèse de la façon la plus péremptoire, à l'interpréter de la manière suivante. Elle prouve, disais-je, « que les organismes microscopiques, se produisant avec une si incroyable rapidité dans des liquides putréfiés, ne sauraient être le principe toxique, puisque, durant une cuisson régulière et intense, prolongée pendant onze heures, ils devaient nécessairement être anéantis et ne plus être retrouvés dans le liquide bouillant, filtré, parfaitement clarifié et injecté aussitôt après son refroidissement. » Cet énoncé me paraissait alors pleinement suffisant; mais aujourd'hui il y aurait lieu de montrer que ce n'est pas un argument isolé, mais que, dans mes recherches, les preuves s'ajoutent aux preuves et que mes essais établissent, soit par leur ensemble, soit chacun en particulier, que l'effet du poison ne peut dépendre immédiatement et sans intermédiaire de certains organismes microscopiques, puisque ce poison développe tous ses symptômes caractéristiques,

alors même que ces organismes microscopiques sont éliminés et détruits.

Comme je ne m'attache, pour le moment, qu'à cette démonstration, je passerai sous silence la description des symptômes, que j'ai considérés comme caractéristiques et pathognomoniques, conformément aux recherches et indications antérieures d'écrivains compétents. Je laisse également de côté les essais comparatifs que je fis avec les produits de décomposition alors connus, tels que le carbonate d'ammoniaque, le gaz hydrosulfureux, le sulfhydrate d'ammoniaque, la leucine, la tyrosine, les acides gras volatils et leurs sels, notamment leurs sels ammoniacaux; car jamais, de l'avis unanime de tous ceux qui ont répété les expériences, par l'injection de ces matières dans le sang, on n'a réussi à produire ces symptômes caractéristiques et pathognomoniques de l'infection putride ou septique.

Toutefois je ne puis m'empêcher de mentionner quelques expériences préliminaires qui se rattachent à la présente question, et qui concernent en tout cas les divers modes d'emploi du venin putride.

J'ai constaté comme Magendie, Gaspard et Stich, que, dans le canal intestinal, notamment dans le gros intestin, ainsi que dans les excréments de personnes ou d'animaux jouissant d'une bonne santé, se trouve une substance que l'on peut extraire au moyen de l'eau et qui, injectée dans le sang, produit tous les symptômes caractéristiques de l'infection putride ou septique. Ajoutez que, d'après les expériences de Gaspard et de Stich, ce n'est pas l'inhalation d'un air saturé de miasmes putrides, mais bien l'introduction sous forme solide de matières putréfiées, de l'extérieur dans le canal intestinal, qui peut, sauf le cas d'une expulsion immédiate à l'aide de vomissements, produire les symptômes de l'infection septique; mais, chose remarquable, les effets ne se manifestent alors qu'après une période

liquides putréfiés dans le sang représentent, suivant les doses, des formes variables de l'état morbide. Dans quelques cas, mais surtout lors de l'absorption de doses considérables et concentrées, j'ai vu survenir la mort, soit pendant, soit immédiatement après l'injection, avec accompagnement de crampes tétaniques, évacuation involontaire d'urine et d'excréments, après des respirations longues et profondes, avec une grande pâleur, parfois suivie d'une teinte cyanosée, le pouls étant faible, les pupilles fortement dilatées et les yeux proéminents. L'autopsie n'indiquait, dans de pareils cas, aucun changement dans les organes ou les tissus; seulement le sang était foncé, imparfaitement coagulé et légèrement infiltré dans les tissus; la putréfaction survenait avec une rapidité extraordinaire et bien plus vite, à égalité de température, que dans tout autre cas. Je n'ai point insisté sur ces cas, parce qu'ils ne m'offraient pas le complexus caractéristique et pathognomonique de l'infection putride; je ne puis pourtant m'empêcher de les regarder comme l'effet correspondant à la dose maxime du poison putride. On trouve toutes les transitions possibles dues soit à l'inégalité des doses, soit à la résistance variable des animaux, entre ces cas et ceux où les symptômes graves ne se manifestaient qu'après un quart d'heure, une demi-heure, trois quarts d'heure, une heure, parfois même deux heures au plus. A ces cas, où le mal se manifestait dans toute sa gravité, tardivement, c'est-à-dire après une ou deux heures, se joignaient finalement des maladies presque inoffensives, qui se dissipaient sans avoir fait courir de dangers aux animaux.

En général, la maladie se terminait par une mort d'autant plus prompte que les symptômes violents se manifestaient plus tôt; et d'ordinaire, quand ils se faisaient attendre trois quarts d'heure, une ou même deux heures, la maladie n'avait pas un dénouement fatal. Toutefois on constatait presque toujours un léger malaise qui se produisait

instantanément. Les chiens, après l'injection, se léchaient toujours les lèvres et, élevant le museau, ils reniflaient comme s'ils eussent éprouvé une sensation odorante ou gustative inusitée ; ils éprouvaient d'ordinaire un malaise visible, se couchaient dans un coin et ne répondaient guère à l'appel de leurs maîtres, et si quelques chiens, devenus ensuite gravement malades, semblaient conserver encore, environ une demi-heure après l'injection, leur gaîté antérieure, il ne faut pas en conclure qu'ils se trouvassent très-bien portants, le tempérament ou la force de résistance variant beaucoup chez les animaux.

Tous ces symptômes ont beaucoup plus de rapports avec les effets d'un poison chimique qu'avec ceux qu'on devrait attendre de la multiplication d'organismes microscopiques dans le sang et les tissus. Une période d'incubation, durant, en apparence, de quelques minutes jusqu'à un maximum de deux heures, ne peut ni ne doit évidemment être interprétée au profit de cette théorie ; cette période est, à tout prendre, beaucoup trop courte. Mais, pour l'expérimentateur qui ne veut, comme moi, voir dans l'ensemble de ces symptômes qu'un réactif à utiliser, il y a évidemment lieu de ne pas employer une dose assez forte pour déterminer instantanément les phénomènes les plus violents et amener une mort rapide après des accidents précipités, ni assez faible pour que le tableau morbide ne se développe que d'une manière incomplète ; il faut ménager la dose de telle sorte que le complexus symptomatique se montre, autant que possible, avec les particularités caractéristiques qui le différencient d'avec tout autre complexus. Il est donc important que la dose soit convenable et qu'il se passe un quart d'heure, trois quarts d'heure, mais deux heures au plus, avant l'apparition des véritables phénomènes pathognomoniques. Lors donc qu'on se propose de constater l'activité du poison des liquides putréfiés, je crois, comme je l'ai fait dans ma première publication,

devoir insister sur ce point, c'est que les phénomènes importants ne se manifestent pas tout de suite, mais seulement au bout de quelque temps. Je n'ai pu trouver, comme quelques-uns de mes successeurs, l'image caractéristique de ces phénomènes dans la courbe des températures. Je n'ai pas entièrement négligé, à vrai dire, comme l'a cru O. Weber par exemple, les indications thermométriques; j'ai au contraire constaté que la température, pendant les premières heures, monte ordinairement de deux degrés; mais quand, au bout de quatre ou cinq heures, le mal parvenu à son maximum, marche vers le dénouement mortel, la température baisse, et cette baisse dure jusqu'au moment fatal (*Bibl. for Läger*, p. 257). Les degrés de chaleur ont toujours été mesurés dans le rectum avec un thermomètre très-sensible de Geissler, donnant les dixièmes; mais je m'assurai que ni l'augmentation ni la diminution de la chaleur aux approches de la mort ne sont caractéristiques en ce qui concerne l'infection putride : 1° parce que la dose de poison et l'individualité de l'animal produisent de notables différences; 2° et c'était l'essentiel pour moi, parce que beaucoup d'autres substances injectées dans le sang peuvent augmenter la chaleur ou donner la fièvre tout aussi bien que des liquides putréfiés, ainsi que l'ont constaté des recherches plus récentes de Schmitz, Bergmann, Kettler, Räder, Stricker, etc.

Comme caractéristiques et pathognomoniques pour les doses ne devant pas amener une mort trop rapide, mais aboutissant néanmoins soit à la mort, soit à une situation grave au bout de quelques heures ou journées, j'ai noté, abstraction faite de la période d'incubation précitée, durant depuis un quart d'heure jusqu'à deux heures au plus : d'abord l'affection intestinale, annoncée par des nausées, des vomissements et la diarrhée; l'affaissement ou collapsus intense démontré par la fixité de grands plis que l'on produit en pinçant la peau; la forte dépression de l'en-

semble du système nerveux; la mort, en cas de terminaison fatale, survenue rarement avant quatre heures, rarement après vingt-quatre heures; enfin, la convalescence se prolongeant d'ordinaire pendant quelques jours. En cas d'autopsie, j'ai remarqué l'injection considérable de la membrane muqueuse du canal intestinal accompagnée d'extravasation; la fréquente apparition d'ecchymoses sous les membranes séreuses; l'état dissous, foncé, mal coagulé du sang et l'invasion extraordinairement rapide de la putréfaction.

On n'a nullement le droit de conclure, ni d'après les symptômes d'empoisonnement ni en particulier, d'après la durée de la période d'incubation, dépendant surtout de la dose et de la concentration des liquides injectés, que les organismes microscopiques, injectés avec des liquides putréfiés, jouent un rôle dans la plus ou moins grande gravité de la maladie. Dans les cas où la maladie et la mort suivent plus ou moins rapidement l'injection, on paraît avoir des raisons pour attribuer ce résultat de préférence à l'action d'un poison soluble, de nature chimique. Dans les cas où les symptômes menaçants ne se manifestent que plus tard, quand la dose a été faible et la concentration moins intense, on peut croire soit à la possibilité d'une addition d'effets se manifestant peu à peu, à une lente réaction de l'organe affecté [1] ou à une de ces fermentations qui ne sont déterminées qu'en partie par des organismes microscopiques et qui en partie s'en montrent tout à fait indépendantes. En tout cas, toutes ces circonstances ne fournissent de démonstration ni en faveur d'une théorie, ni en faveur de l'autre.

---

[1] On pourrait se figurer, par exemple, que les nerfs vaso-moteurs du canal intestinal ne sont paralysés que successivement par un poison, de même que la rigidité des muscles volontaires ne se produit pas subitement après la cessation du courant sanguin, mais d'ordinaire seulement au bout de deux heures.

V. Mais on ne peut pas concilier avec l'hypothèse d'après laquelle les organismes microscopiques contenus dans les liquides injectés seraient la cause véritable et immédiate des symptômes observés les résultats suivants.

Des liquides putrides, qui avaient été obtenus en laissant macérer avec de l'eau distillée de la viande, de la cervelle, du tissu cellulaire, laissés en contact avec l'air, puis filtrés à travers de la toile, étaient fort troubles et renfermaient de très-grandes quantités d'organismes microscopiques, entre autres, notamment, ceux que F. Cohn décrivit plus tard sous le nom de *bacterium termo*. Si ces liquides agissent comme des virus, on pourrait encore *a priori* les attribuer à des organismes microscopiques. Mais je m'efforçai d'abord d'éliminer par le filtrage toutes les substances solides et notamment les organismes microscopiques. Cela n'est certainement pas possible à l'aide du vulgaire papier-filtre; mais je filtrai d'abord à travers du papier buvard gris, puis, à différentes reprises, au moyen de filtres doubles confectionnés avec d'excellents papiers-filtres suédois, et, pour hâter autant que possible l'opération du filtrage, je faisais le vide dans le vase placé sous l'entonnoir, vase à l'orifice supérieur duquel j'avais adapté la pointe de l'entonnoir. Grâce à cette précaution, dont, il est vrai, je n'ai point parlé en détail dans ma première dissertation, je parvenais à obtenir un liquide filtré, parfaitement clair, dans lequel, malgré un examen scrupuleux fait avec un excellent microscope de Nachet et avec les plus forts grossissements, il m'était impossible de trouver une trace quelconque d'un corps moléculaire solide, à plus forte raison de *bacterium termo*, quoique ces organismes existassent en quantités innombrables dans chaque goutte du liquide non filtré. Même après l'injection de ce liquide parfaitement clarifié, les symptômes de l'infection putride apparaissaient aussi nets et aussi intenses qu'auparavant..

Que l'on me permette de décrire un cas de ce genre présentant un tableau typique d'infection putride et de reproduire les détails que renfermait ma Communication primitive ([1]).

Je versai sur de la chair de chien coupée en morceaux et très-putréfiée, mêlée au tissu cellulaire adhérent, de l'eau distillée que j'y laissai quelque temps, en la remuant fréquemment. Je filtrai ensuite, d'abord à travers un papier-filtre gris, puis à travers un papier-filtre blanc, avant de pouvoir obtenir un liquide filtré clarifié. Le liquide ainsi obtenu était rougeâtre, très-fétide, mais clair et exempt de particules solides tenues en suspension (ce que je constatai chaque fois par un examen minutieux fait à l'aide du microscope). $4^{gr},019$ de ce liquide, plongés dans un bain de vapeur d'eau et séchés jusqu'à ce qu'on ne trouvât plus de différence de poids, ne laissèrent qu'un résidu solide de $0^{gr},011$. 24 centimètres cubes de ce liquide furent injectés dans la veine jugulaire externe d'un jeune chien mais ayant à peu près atteint son entier développement. Ces 24 centimètres cubes renfermaient $0^{gr},071$ de résidu solide. Bientôt après l'injection, survint un vomissement et le chien ne cessait de se frotter le museau. Presque immédiatement après se manifesta un malaise général et très-violent; l'animal semblait fort triste et ne faisait attention ni à la voix ni aux caresses; la respiration devint précipitée, profonde et haletante, le pouls très-rapide, les nausées de plus en plus fréquentes. Une demi-heure après l'injection, survint un vomissement, qui dura jusqu'à ce que l'extrême épuisement de l'animal y mit un terme. D'abord il vomit une quantité considérable de viande, puis des mucosités écumeuses. Trois quarts d'heure

---

([1]) *Bibl. for Läger*, p. 269, 271.

après l'injection, eurent lieu plusieurs déjections fortement colorées par la bile et accompagnées d'un ténesme violent. La première heure n'était pas écoulée que le chien était assez faible pour ne pouvoir presque plus se tenir sur ses jambes, quand on le redressait. De vains efforts pour vomir, une diarrhée douloureuse presque sans résultats, et les mouvements précipités de la respiration durèrent deux heures sans interruption. Le pouls était rapide, mais faible, et la lassitude telle, que les matières vomies restaient dans la gueule et que l'animal ne pouvait pas du tout rester sur ses jambes, mais tombait dès qu'on le redressait; la conjonctive était fortement injectée, la pupille dilatée, les poils hérissés sur le dos et le collapsus était si grand que la peau semblait trop ample pour l'animal, et qu'un repli cutané produit par le pincement se maintenait sans s'affaisser. Quatre heures après l'injection, le chien respirait encore, mais très-faiblement; on ne pouvait plus sentir les pulsations de l'artère crurale, la chaleur avait baissé considérablement. Je fus alors forcé de quitter le chien; quand je le revis deux heures plus tard, il était mort. Lors de la dissection, l'estomac était tendu tympaniquement par un air exhalant une forte odeur d'hydrosulfure. Malgré les vomissements, il renfermait encore une assez grande quantité d'aliments, mélangés en partie de bile, en partie de mucosités colorées par le sang. La membrane muqueuse de l'estomac était fortement plissée et injectée. Le duodénum était rempli de mucosités sanguinolentes, couleur chocolat; la membrane muqueuse était d'un rouge foncé, et l'on trouvait aux parties les moins colorées une rougeur produite par une injection pointillée. Sous l'enveloppe péritonéale de l'intestin grêle, on remarquait une injection arborescente très-dense; cette rougeur diminuait dans la partie inférieure, mais augmentait près de la valvule de Bauhin. Les plaques de Peyer formaient des dépressions assez pâles,

entourées de rebords d'un rouge foncé. Dans le cœcum et le gros intestin, la membrane muqueuse était moins affectée, et l'injection s'y bornait aux rebords des plis longitudinaux que formait la membrane muqueuse. Tandis que le contenu de la partie supérieure de l'intestin grêle avait la couleur du chocolat, celui de la partie inférieure se composait de mucosités, colorées par la bile et traversées par des traînées sanguinolentes. Le sang du cœur contenait des caillots foncés, à côté d'un sang liquide, qui avait une grande propension à imbiber les tissus. Les autres organes n'offraient rien d'anormal.

De nombreux observateurs, notamment Bergmann et ses élèves, ont répété, après moi, ces expériences du filtrage et constaté que le liquide filtré, complétement clarifié et débarrassé des corpuscules solides très-ténus, agissait cependant comme un poison énergique et provoquait tous les symptômes caractéristiques de l'infection putride, même alors que, pour l'opération du filtrage, ils avaient employé des corps denses, à pores déliés, comme le charbon ou le cylindre d'argile. Quelques-uns, il est vrai ([1]), ont trouvé que l'intensité du virus diminuait et que, pour obtenir des résultats équivalents, il fallait employer de plus grandes quantités du liquide filtré que du liquide primitif. Cette diminution d'efficacité s'expliquerait aisément. Avec des cylindres poreux d'argile ou de charbon, une partie du virus dissous pourrait être retenue par la substance du filtre, de même que sont retenues par le charbon les substances colorantes ou aromatiques, ainsi que divers liquides, vapeurs et gaz, surtout quand le charbon est de fabrication récente et d'une

([1]) Raison, au passage cité, trouvait au contraire que le liquide filtré à travers le charbon était un poison plus actif que le liquide non encore filtré, renfermant cependant une plus grande quantité d'élements solides. $0^{gr},0036$ des matières contenues dan ce liquide filtré suffisaient, injectés dans une veine de cheval, pour tue rcet animal.

grande porosité. Il est d'ailleurs très-probable, et Bergmann l'a même constaté dans ses expériences, qu'une partie du virus adhérent aux organismes microscopiques reste avec eux sur les filtres. Nous verrons que, d'une manière tout analogue, une partie du virus, quand on coagule l'albumine, s'attache fortement aux molécules albumineuses coagulées. Quoi qu'il en soit, les expériences de filtrage prouvent toujours que le liquide filtré et complétement clarifié conserve encore la force d'un virus très-actif; quoiqu'on ne trouve guère d'organismes microscopiques dans un liquide filtré, parfaitement clarifié. F. Cohn aussi déclare que l'apparition d'un trouble dans son liquide nutritif est un caractère microscopique efficace et d'une netteté suffisante, faisant connaître la présence des bactéries, et il pense que la limpidité parfaite d'un liquide annonce au contraire l'absence de ces organismes. Les particules solides de maints précipités, que l'on recueille sur le filtre, pour l'analyse chimique quantitative, par exemple le sulfate de baryte ou l'oxalate de chaux, etc., ne surpassent nullement en grandeur les bactéries connues jusqu'ici, ni même les sphérobactéries monadiques ou les micrococcus, et cependant on parvient à les recueillir d'une manière si complète qu'il ne s'en perd pas plus d'un dix-millième dans une bonne analyse. En recueillant ainsi sur un filtre ces précipités d'une extrême ténuité, on rencontre aussi souvent de grandes difficultés; mais elles ne sont point insurmontables, et le chimiste est convaincu qu'aucune parcelle d'un poids appréciable ne s'est séparée du précipité pour traverser le filtre, quand le liquide filtré est d'une parfaite limpidité. Les difficultés qu'on éprouve à séparer par filtration les bactéries du liquide où elles sont suspendues proviennent bien moins de leur exiguïté que de la nature des liquides ordinairement visqueux et gluants, du poids spécifique des petits organismes différant très-

peu de celui des liquides, et avant tout de ce que, après un filtrage, même bien réussi, le contact de l'air suffit en très-peu de temps pour faire reparaître ces organismes. En employant un procédé irréprochable, en se servant de filtres denses et en hâtant le filtrage au moyen de la raréfaction de l'air, on parvient cependant, comme je l'ai dit, à obtenir un liquide d'une limpidité parfaite où l'on ne trouve plus d'organismes microscopiques; de même qu'aucune parcelle de sulfate de baryte ne se trouve dans un liquide bien filtré, quand on précipite un sel de baryte par l'acide sulfurique. Mais, même en admettant que des organismes microscopiques puissent encore se trouver dans un liquide complétement clarifié et examiné à l'aide du microscope avec un résultat négatif, on accordera que leur nombre, tant absolu que relatif, doit être extrêmement minime, comparativement à la quantité qui en existait avant le filtrage. Dans le cas où l'action du liquide aurait dépendu de la présence des organismes microscopiques, l'action du liquide filtré devrait être affaiblie proportionnellement. Elle ne pourrait être réduite seulement à la moitié ou au quart de la force primitive, mais au moins au dix-millième. C'est seulement quand une multiplication environ 10 000 fois plus grande des individus éventuellement restés dans le liquide filtré et ayant échappé isolément à l'observation microscopique se serait produite à nouveau que l'action aurait pu recouvrer son intensité primitive. Mais une multiplication semblable exige un laps de temps considérable. Supposons même qu'il y ait eu mille individus dans le liquide clarifié et injecté et admettons que leur nombre pût doubler en une heure, ce qui est une assez forte concession : il faudrait treize ou quatorze heures pour que la quantité devînt 10 000 fois plus forte que ce qu'elle était primitivement; encore faudrait-il supposer qu'aucun obstacle n'eût empêché

ce doublement, cause d'une pareille multiplication. Or on n'a pas remarqué que le filtrage ait prolongé à ce point la période d'incubation. Tout pesé, le résultat des injections de liquides putrides complétement clarifiés par le filtrage et débarrassés de tout mélange d'organismes microscopiques, leur pureté étant contrôlée au moyen du microscope, est inconciliable avec l'hypothèse qui attribue toute la force de l'infection septique à la présence des organismes microscopiques.

L'argument tiré des essais de filtrage, aujourd'hui que F. Cohn a prouvé ou rendu vraisemblable que les bactéries se reproduisent non par des germes, mais par segmentation, paraît bien plus décisif qu'en 1856, époque où l'on n'avait pas de lentilles à immersion et où l'on ne savait encore rien du mode de reproduction des bactéries. Alors on était plus autorisé qu'aujourd'hui à admettre qu'il pouvait y avoir pour les organismes microscopiques des germes ou des corps reproducteurs si petits, si ténus qu'ils restaient invisibles même pour les observateurs munis des moyens d'investigation les plus perfectionnés.

VI. Il fallait alors, sans tenir compte du résultat des essais de filtrage, examiner si les liquides putréfiés perdraient ou conserveraient leurs propriétés toxiques, quand on les traiterait de manière à tuer nécessairement les organismes microscopiques qu'ils pourraient renfermer. Il fallait d'abord opérer par une température élevée et constante, condition d'autant plus nécessaire que l'on ne savait pas encore si les propriétés délétères ne dépendaient point des matières volatiles et éminemment fétides qui se dégagent par l'ébullition. Ici je dus me dire qu'il était très-possible qu'un poison, existant auparavant à l'état de dissolution et agissant d'une manière purement chimique, fût détruit par une cuisson intense et prolongée; il me semblait presque vraisemblable qu'un poison chimique existant antérieure-

ment pouvait devenir impuissant par l'effet de la cuisson comme les ferments. Si donc il avait été constaté que le liquide distillé et le résidu étaient devenus inertes par suite d'une cuisson longue et intense, ce résultat n'aurait évidemment étayé ni l'une ni l'autre de ces hypothèses. Mais j'admettais que si, après une forte cuisson, le résidu conserve ses propriétés délétères, il sera prouvé que le résultat ne dépend pas de la présence d'organismes microscopiques vivants renfermés dans le liquide injecté; car on savait déjà à cette époque que la vie de ces organismes est détruite par une cuisson forte et prolongée.

Avant tout, il était donc nécessaire de procéder à la cuisson de manière à tuer infailliblement tous les organismes microscopiques contenus dans le vase. Dans une expérience publiée en détail dans la *Bibliotek for Läger* (p. 272), on fit usage du liquide obtenu en traitant par l'eau distillée la chair putréfiée d'un chien. 24 centimètres cubes de ce liquide filtré (correspondant à un résidu sec de $0^{gr},071$) furent suffisants pour tuer un petit chien encore jeune. Une quantité plus grande de ce liquide bien filtré fut chauffée dans une cornue, de la manière suivante : la cornue plongeait dans un bain d'eau; la tubulure portait un thermomètre, dont la boule plongeait au milieu de la cornue, munie d'une allonge refroidie, pour recueillir les produits de la distillation. Quand l'eau du bain commença à bouillir, le thermomètre marqua 100 degrés. La cuisson fut continuée pendant plusieurs heures sans interruption, jusqu'au moment où l'on se vit forcé de compléter l'eau du bain que la vaporisation avait fait disparaître. Bien que l'eau supplémentaire ajoutée au bain fût chaude, la température descendit momentanément à 90 degrés. La partie de la retorte qui n'était point plongée dans l'eau était protégée par des corps mauvais conducteurs de la chaleur. Abstraction faite du refroidissement très-passager produit par l'addition de l'eau, la cuisson dura sans interrup-

tion pendant onze heures consécutives. Je n'ai pas, dans le récit original, cru nécessaire d'entrer dans plus de détails, pensant qu'il suffirait de mon attestation relative à la durée de la cuisson, alors que je m'étais occupé de travaux chimiques pendant de longues années et que j'avais dirigé de mes conseils quantité d'autres manipulateurs dans leurs opérations de laboratoire. Je puis cependant ajouter que je ne me suis pas borné à cette expérience isolée, mais que je l'ai souvent répétée en modifiant mes procédés. J'ai, par exemple, opéré la cuisson dans un ballon dont l'orifice était bouché par un bouchon impénétrable à l'air, mais traversé par un tube de verre effilé, et la cuisson était entretenue à feu nu, pendant plusieurs heures, d'une manière si continue, qu'une forte colonne de vapeur s'échappait en sifflant du tube de verre effilé. Pour éviter la rupture du ballon par l'effet d'une explosion, je dus rester toujours là, afin de régulariser l'action de la flamme; pour empêcher les soubresauts du liquide, dus à de l'albumine coagulée par la cuisson, il fallut, dès le début de l'opération, enfoncer dans le ballon un fil de platine, épais et enroulé en spirale. J'ai aussi quelquefois usé d'un autre procédé, en plongeant tout à fait dans le bain d'eau le ballon fermé par un bouchon muni d'un tube de verre, se repliant vers le bas et ayant l'orifice ouvert; quant à l'eau, je la fis bouillir fortement et sans interruption, durant plusieurs heures. La cuisson terminée, pour prévenir l'invasion d'organismes microscopiques ou de leurs germes venant de l'atmosphère, j'ai filtré quelquefois le contenu du ballon dans des verres rincés avec le plus grand soin, et j'ai procédé immédiatement à l'injection, dès que le liquide était suffisamment refroidi, de telle sorte qu'au moment de l'injection il conservait encore une chaleur égale à celle du sang. Dans d'autres circonstances, j'ai laissé refroidir le liquide dans le vase fermé hermétiquement après la fin de l'ébullition. Dans tous les cas, le résul-

tat de l'injection dans les veines était identiquement le même.

Le liquide distillé injecté dans le sang ne produisait jamais aucun phénomène d'infection putride ou septique, et il n'entraînait, malgré son affreuse puanteur, aucune conséquence fâcheuse; mais le liquide resté dans le ballon ou dans la cornue avait conservé, malgré une cuisson intense et prolongée, la propriété de provoquer, après son injection dans le sang, l'ensemble des symptômes caractéristiques de l'infection putride ou septique. J'en ai conclu que les organismes microscopiques, qui apparaissent si promptement dans des liquides putréfiés, ne peuvent pas constituer le principe vénéneux; ils seraient détruits et tués par la cuisson dans un espace de temps bien plus court; ils n'auraient pu se retrouver dans le liquide filtré encore chaud, parfaitement clarifié et injecté aussitôt après son refroidissement ou même après le refroidissement opéré à l'abri de l'air atmosphérique.

Cette conclusion n'est point du tout modifiée par le fait que le liquide aura perdu, par la cuisson, une portion de son efficacité antérieure. Or ce fait existe, car les 32 centimètres cubes du contenu de la cornue, bouilli, comme je l'ai dit, pendant onze heures consécutives, n'ont pas produit un résultat supérieur à celui des 24 centimètres cubes de liquide à l'état primitif, filtré jusqu'à complète limpidité, bien que le contenu de la cornue ait été réduit au quart par l'effet de la longue cuisson. Ainsi les 32 centimètres cubes correspondaient à $4 \times 32 = 128^{cc}$ du liquide primitif, dont 24 centimètres cubes avaient suffi pour tuer en moins de six heures un chien, il est vrai, plus petit et plus jeune; les 32 centimètres cubes du liquide bouilli agissant sur un chien un peu plus grand, plus âgé et plus vigoureux, provoquèrent un état morbide si violent qu'il fut à peine convalescent au bout de neuf jours. L'intensité du poison semblait donc réduite à peu près au $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{6}$ de

ce qu'elle était avant la cuisson prolongée. Cela s'explique aisément par cela que, durant la cuisson et la vaporisation, il se sépare une quantité assez considérable d'albumine coagulée qui, ainsi que je le trouvai plus tard et comme je l'expliquerai, précipite et retient avec lui mécaniquement une portion importante de la substance vénéneuse. De ce que l'efficacité n'a pas été supprimée par la cuisson, il en résultait non-seulement la réfutation de l'hypothèse, qui plaçait le principe actif dans les organismes microscopiques, mais encore celle de la conjecture que l'on pouvait hasarder *a priori* sur l'analogie du principe actif avec les autres ferments qui ne sont ni organisés ni vivants, ces ferments perdant également leur action par l'effet de la cuisson. Il ne semblait donc rester qu'une seule hypothèse, c'est que le poison putride agissait comme les alcaloïdes des plantes vénéneuses, à moins d'admettre l'existence de corps provoquant la fermentation et conservant leur efficacité malgré une cuisson prolongée.

Le fait que la cuisson ne détruit pas l'action du virus contenu dans les liquides putréfiés, quand ce virus se trouve en assez grande quantité dans un liquide peu chargé de matières albumineuses, a été parfaitement constaté par tous ceux qui ont répété ces expériences; plusieurs de mes successeurs, ayant l'attention éveillée sur le rôle des organismes microscopiques et versés d'ailleurs dans les manipulations chimiques, auront eu soin, eux aussi sans doute, d'atteindre et de conserver réellement et complétement, pendant plusieurs heures, la chaleur de 100 degrés. On peut donc taxer d'inconvenant le procédé de ceux qui, n'expérimentant que sur leur bureau et ne se donnant pas la peine de répéter les expériences, ne s'en sont pas moins permis de révoquer en doute l'exactitude des constatations précitées.

VII. Il s'agit maintenant de savoir si les faits publiés

depuis 1856 ont confirmé ou réfuté l'opinion, alors dominante, qu'une cuisson de plusieurs heures, avec une chaleur constante de 100 degrés, détruit incontestablement les organismes microscopiques en question. On a soutenu que les trichines des muscles pouvaient résister à la température de 100 degrés, parce que, sur des sujets ayant mangé de la viande cuite ou rôtie infectée de trichines, on avait constaté le développement des trichines des intestins; mais, en examinant les faits d'une manière plus scrupuleuse, on s'assura que, si l'observation était exacte, la conclusion n'en était pas moins fausse, l'intérieur de la viande soit cuite, soit rôtie, n'ayant été soumis qu'à une chaleur bien inférieure à 100 degrés. Les trichines qui s'y trouvaient étaient donc protégées contre la chaleur par leur entourage de viande, parce que celui-ci était un très-mauvais conducteur de la chaleur. On s'assura positivement de leur mort et de leur incapacité absolue de se multiplier, toutes les fois que la température de la viande restait assez longtemps à un degré rapproché de celui de l'ébullition de l'eau. F. Cohn (1) fit voir qu'une chaleur effective de 60 à 61 degrés était même suffisante pour empêcher le développement des bactéries et pour les tuer. C'est seulement quand on a de grandes quantités de matières animales, de tissus végétaux, ou de blancs d'œufs en masses compactes, mauvais conducteurs de la chaleur et pouvant, par conséquent, protéger les bactéries qu'elles recèlent, que l'on peut être forcé, pour obtenir une certitude complète, d'élever un moment, d'après Pasteur, la température à 105 degrés, ou, ce qui n'est pas moins sûr, de la conserver un peu plus d'une heure à 100 degrés. — D'après un article de Huizinga (2), on empêche avec certitude l'ap-

---

(1) *Recherches sur les bactéries*, dans : *Beiträge zur Biologie der Pflanzen* (2e cahier. Breslau, 1872).

(2) *Sur la question de l'abiogénèse* (*Pflüger's Archiv*, VII, p. 549, 574, et VIII, p. 180, 189.)

parition des bactéries dans un mélange composé de 100 centimètres cubes de solution saline nutritive, 1 gramme de sucre de canne et 0gr,5 d'urée, si on le maintient pendant dix minutes à une chaleur de 100 degrés, et si on le soustrait à l'action de l'air en fermant à la lampe le tube effilé. Place ([1]), non point en observant les phénomènes de développement, mais seulement d'après l'étude d'un certain mouvement oscillatoire, croyait à la résistance des bactéries, portées à une température de 120 et même 160 degrés. Ce phénomène ne provenait pas cependant, comme le démontra Huizinga, d'une action vitale, mais d'une action moléculaire, qui durait encore après que les bactéries avaient été traitées par un liquide contenant 16 ou 17 pour 100 d'hydrate d'acide sulfurique; ce mouvement moléculaire a aussi été observé sur des filaments d'amiante réduits à 0,015 millimètre ou au-dessous et suspendus dans de l'eau distillée. Comme une cuisson analogue, continuée pendant dix minutes seulement, avec exclusion subséquente de l'air, n'avait pu empêcher le développement des bactéries dans un autre liquide, également indiqué par Huizinga, renfermant des peptones, de la glycose pure, de l'amidon soluble, du carbonate de chaux et du sel de cuisine dans des rapports convenables, il se laissa entraîner à adopter l'opinion de Pouchet, de Bastian et d'autres partisans de la génération spontanée. Mais plus tard Samuelson ([2]) démontra que, sinon par une cuisson de dix minutes, au moins par une chaleur constante de 100 degrés maintenue pendant une heure en plongeant le mélange, contenu dans un récipient hermétiquement fermé, dans l'eau bouillante, on pouvait empêcher dans ce même liquide le développement des bactéries qu'il renfermait. Le fait, rendu probable par les

---

([1]) *Maandblad voor Naturwetenschapen*, 1873. N° 8, p. 126 (en hollandais).

([2]) *Sur l'abiogénèse* (*Pflüger's Archiv*, t. VIII, p. 277, 288).

observations de Pasteur, que les bactéries, réduites à l'état de poussière par la dessiccation, peuvent supporter une chaleur encore plus forte, dépassant peut-être 120 degrés, sans être anéanties, ne rentre dans notre sujet qu'en ce que Raison, déjà cité, déclare avoir exposé, pendant plusieurs heures, à une chaleur de 130 degrés, le résidu d'un liquide putréfié réduit en poussière au moyen de l'évaporation, sans que ce résidu perdît ses propriétés spécifiques délétères.

Dans les expériences qui nous occupent, il ne s'agissait point de bactéries desséchées, mais de bactéries qui, sans être protégées par des grumeaux, mauvais conducteurs du calorique, suspendues librement dans l'eau, avaient été soumises à une température de 100 degrés pendant plusieurs heures, même pendant onze heures ; or, jusqu'ici, personne n'a pu constater que les bactéries, soumises à une pareille chaleur, dans de semblables circonstances, aient résisté à la destruction.

VIII. Mais, outre l'élévation de la température, il faudrait chercher d'autres moyens de détruire des organismes microscopiques, sans faire perdre à une substance chimique, éventuellement présente, son activité toxique. On pourrait d'abord considérer comme moyens de ce genre la vaporisation jusqu'à dessiccation complète et le traitement du résidu séché avec l'alcool absolu, à froid ou à chaud. Cette expérience était nécessaire d'ailleurs pour isoler le poison chimique qu'on pouvait, avec vraisemblance, croire contenu dans les liquides putréfiés.

Je commençai par filtrer avec soin un liquide putréfié, que j'avais obtenu en exposant, pendant un temps variant d'une à quatre semaines, à la température ordinaire des tissus de différents animaux, notamment de chair de chien. Le liquide, filtré et clair, fut porté à l'ébullition pendant plusieurs heures et réduit, par évaporation, à un état de

dessiccation complète. Le résidu, parfaitement sec, fut ensuite dissous dans de l'alcool absolu d'abord froid, puis chaud ; après dissolution, l'alcool fut évaporé. Le résidu, insoluble dans l'alcool absolu, fut traité par l'eau distillée d'abord froide, puis par de l'eau portée à l'ébullition, et enfin filtré à chaud. On avait ainsi deux liquides, un extrait alcoolique et un extrait aqueux. Voici comment il fut procédé à l'égard de ces deux extraits :

(*a*). L'extrait alcoolique préparé avec l'alcool absolu fut amené à l'état sec par l'évaporation, puis traité avec de l'eau distillée après l'évaporation de l'alcool. La plus grande partie de la substance dissoute par l'alcool était pareillement soluble dans l'eau; mais une autre partie resta insoluble et prit une consistance résineuse. La masse totale, après avoir été en partie dissoute dans l'eau, en partie suspendue dans la même eau, à l'état de division extrême, fut injectée dans la veine jugulaire d'un chien. Le chien devint somnolent et dormit presque sans interruption et paisiblement jusqu'au lendemain; le pouls et la respiration ne varièrent pas, et l'on ne remarqua d'ailleurs, chez lui, aucun symptôme morbide. Ayant cessé de dormir, le chien se trouva aussi bien portant qu'auparavant; il était dispos et mangeait avec appétit.

(*b*). L'extrait aqueux, qui ne pouvait contenir que des matières insolubles dans l'alcool pur et de la composition duquel on avait éliminé les matières pouvant se dissoudre aussi bien dans l'alcool que dans l'eau distillée, produisit, après injection dans la veine jugulaire d'un chien, tous les symptômes caractéristiques de l'infection putride ou septique. Parmi les expériences assez nombreuses que je fis avec l'extrait aqueux obtenu par le même procédé après cuisson, filtration, dessiccation par vaporisation et épuisement à l'alcool pur, j'insiste sur une seule, parce que j'ai pu y faire entrer des quantités déterminées de la substance employée.

Un liquide préparé en faisant macérer de la chair putride

de chien avec de l'eau distillée, clarifié par le filtrage, dont 24 centimètres cubes, contenant un résidu sec de $0^{gr},071$, avait suffi pour tuer, en moins de six heures, un chien jeune et petit au milieu des phénomènes les plus prononcés de l'infection septique, avait été utilisé pour la préparation de l'extrait aqueux, dont 32 centimètres cubes furent injectés dans la veine jugulaire d'un chien petit, mais adulte. $10^{gr},3395$ de cet extrait ne laissèrent, après dessiccation, que $0^{gr},004$ de résidu solide. Les 32 centimètres cubes injectés ne contenaient donc que $0^{gr},012$ de résidu solide. Pour comparer les nouveaux symptômes à ceux que j'avais obtenus avec le liquide originaire, filtré et clarifié (dont les 24 centimètres cubes injectés avaient laissé $0^{gr},071$ de résidu solide), qu'il me soit permis d'exposer en détail les phénomènes morbides provoqués par cet extrait aqueux, ne donnant que 12 milligrammes de résidu solide.

Une demi-heure après l'injection faite sur un petit chien jaune, à poil ras, adulte, apparurent des signes d'un malaise violent. Ces signes augmentèrent rapidement; trois quarts d'heure après l'injection survinrent de fortes horripilations; les poils se dressaient le long du dos; à certains muscles des extrémités on observait, sans interruption, des contractions involontaires et spasmodiques; ajoutez-y des nausées et des symptômes de diarrhée. Les évacuations donnèrent du mucus et une petite quantité d'excréments faiblement colorés. Il se manifesta en même temps une très-vive salivation, de sorte que des mucosités visqueuses sortaient incessamment de la gueule. La lassitude était très-grande et le pouls précipité; les pupilles fortement dilatées. Deux heures après l'injection, la faiblesse et l'apathie de l'animal étaient si grandes qu'il ne se levait pas pour se débarrasser de ses excréments, mais qu'il restait couché sur le côté. Quand on dressait le chien sur ses jambes, il se recouchait aussitôt. Les horri-

pilations, les secousses des tendons et les autres symptômes continuèrent, ainsi que les efforts inutiles de vomissement, d'émission d'excréments. Survinrent des vomissements réels; les aliments ainsi rendus n'avaient pas été digérés du tout. Après les vomissements, effectués avec succès, les efforts et la salivation diminuèrent, mais le pouls resta si précipité et si faible, qu'on ne pouvait pas compter les pulsations. Quatre heures après l'injection, les horripilations et les soubresauts des tendons continuaient encore sans interruption; la peau était brûlante. Le chien pouvait marcher, mais en chancelant; les yeux étaient hagards, les conjonctives rouges, les pupilles dilatées, les poils hérissés le long du dos comme des soies de porc. Le collapsus était si profond que la peau formait de grandes rides; un pli de la peau soulevé par mes doigts conserva cette position verticale. Onze heures après l'injection, vomissements, diarrhée et salivation avaient cessé. Le pouls était moins rapide: on pouvait compter 120 pulsations par minute. Les pupilles, moins dilatées, étaient très-sensibles à la lumière. Des horripilations moins vives durèrent encore, accompagnées d'une chaleur sèche de la peau. Les poils le long du dos se dressaient encore comme les soies de porc, et la queue était rentrée entre les jambes. Les soubresauts des tendons continuaient pareillement, ainsi que la lassitude et l'état comateux; mais le collapsus avait sensiblement diminué. Vingt-trois heures après l'injection, l'animal avait pris un peu de nourriture et un mieux général était visible; cependant l'animal était encore très-faible et hébété. Je le tuai alors en piquant la moëlle allongée et je commençai immédiatement la dissection. L'estomac contenait les aliments pris le matin. La membrane muqueuse de l'estomac était fortement ridée, d'un rouge pâle, plus colorée aux plis de la grande courbure. Dans l'intestin grêle, on remarquait une forte rougeur produite par une injection marbrée et pointillée

disposée en îlots; la coloration la plus forte se trouvait au duodénum; elle décroissait insensiblement dans la direction du cœcum. Les plaques de Peyer étaient excavées dans la partie supérieure de l'intestin et d'un rouge foncé, entourées du rebord muqueux; plus bas, dans l'intestin grêle, elles s'élevaient environ d'une ligne au-dessus du niveau de la membrane muqueuse : on eût dit des îlots pâles sur un fond rouge. La partie supérieure de l'intestin grêle, le duodénum surtout, renfermait une substance pareille à une mucosité purulente et adhérant fortement à la membrane muqueuse; plus bas, dans l'intestin grêle, on trouvait du mucus coloré par la bile. Les autres organes n'offraient rien d'anormal. Le sang du cœur était fortement coagulé et devenait rouge au contact de l'air.

VIII. Il semble presque impossible qu'en face de ces observations on puisse encore croire sérieusement qu'il s'agit ici de l'action d'organismes microscopiques qui, sans être tués ou éliminés, auraient résisté victorieusement aux opérations du filtrage, de la cuisson prolongée pendant des heures, de la vaporisation jusqu'à dessiccation complète, du traitement par l'alcool pur, d'abord froid, puis bouillant, de la dissolution dans l'eau bouillante, enfin d'un filtrage répété. A l'expérience mentionnée en dernier lieu se rattachent encore les faits trouvés par mes continuateurs, qui se sont efforcés d'isoler, comme je l'avais essayé, mais par des procédés différents, le virus putride et de l'obtenir à l'état de pureté. Je me permettrai seulement d'apprécier ici quelques-uns de ces faits, importants pour la question qui nous occupe. Raison, déjà cité, trouva que le poison produit par la chair d'un chien macérée dans l'eau pendant une année entière ne perdait pas son efficacité, étant traité par une lessive de soude, mais qu'il la perdait par l'action de l''acide chlorhydrique.

[redacted]

Weidenbaum et Schmitz, déjà cités, trouvèrent, aussi bien que Raison, que le virus traité par l'acétate de plomb, puis par l'hydrogène sulfuré pour éliminer le plomb, ensuite par l'ébullition, l'évaporation et une nouvelle dissolution du résidu dans l'eau ne perdait pas son efficacité. Raison et Schmitz constatèrent que le virus conservait encore toute son action, après avoir été précipité par l'azotate d'oxyde de mercure débarrassé du mercure par l'hydrogène sulfuré, puis traité par évaporation, dessiccation et dissolution dans l'eau. Schmitz observa que le virus est presque complétement précipité par l'acide tannique, et complétement par le ferrocyanure de potassium. Bergmann, dans ses expériences sur le poison renfermé dans la levûre putride de bière, eut recours à un procédé encore bien plus compliqué : diffusion avec addition de soude, séparation du phosphate de magnésie, réduction au dixième par évaporation, dessiccation complète à l'aide de l'oxyde de plomb, pulvérisation, traitement par l'alcool à 70 degrés, filtrage au bout de dix-huit heures, élimination du plomb à l'aide d'un hydrosulfure, séparation de la leucine, etc., sans que le poison eût perdu son efficacité. Pour la question qui nous occupe, il est naturellement indifférent que l'on réussisse effectivement à obtenir, par des moyens chimiques, le virus putride à l'état de pureté ou non, que l'on constate qu'il se compose d'une matière déterminée ou de plusieurs matières différant les unes des autres par leurs effets chimiques, à la manière de l'opium, qui renferme plusieurs poisons distincts produisant des effets dissemblables [1]. Les nombreuses expé-

---

[1] Je ne puis ici m'empêcher d'émettre l'opinion que les expériences faites jusqu'ici dans le but de déterminer la nature chimique du virus putride n'ont encore abouti à aucun résultat satisfaisant et que l'on s'est peut-être trop hâté de proclamer comme matière chimiquement pure la sepsine obtenue de la levûre putride de la bière, et de prétendre qu'elle (la sepsine) con-

riences provoquées par ma dissertation, et ayant pour but d'élever le virus putride de la modeste condition d'une substance extractive à la dignité d'une matière chimique ou d'un mélange de matières chimiques déterminées, ont eu du moins pour résultat de prouver à nouveau que l'action vénéneuse des substances putréfiées n'est pas supprimée par des opérations chimiques, de nature à tuer les organismes microscopiques que le virus contenait.

XIV. En étudiant toutes les circonstances que je viens d'énumérer, quelqu'un persistera-t-il à croire que l'action physiologique des liquides putréfiés soit déterminée par la

stituerait le principe essentiel et seul actif de mon virus putride impur. A ce que je puis voir dans les recherches dont j'ai les résultats devant moi, il faut d'ordinaire employer la sepsine dans des doses beaucoup plus fortes que celle du virus putride, sous forme d'extrait, tel que je l'ai préparé. S'il en est ainsi, il faut que ce dernier soit plus pur que la sepsine. On dirait que, entraîné par le désir de trouver un corps cristallisé, on n'a pas vu que des impuretés dues aux corps étrangers cristallisés sont tout aussi bien des impuretés que des matières amorphes qui empêchent la cristallisation d'un corps, dont l'aptitude à cristalliser n'est point prouvée. D'ailleurs les effets physiologiques de la sepsine, obtenue de la levûre putride de bière, ne sont nullement identiques avec ceux que produit le virus putride, contenu dans de la chair putréfiée, dans le sang et dans le pus à l'état d'extrait aqueux non albumineux. Ajoutez que l'on n'a pas pu obtenir de sepsine de tous les liquides qui renferment en grande quantité du virus putride. Il paraît enfin que l'alcaloïde vénéneux obtenu par Zuelzer et Sonnenschein d'autres substances putréfiées (alcaloïde qui présente des analogies avec l'atropine) diffère entièrement et de la sepsine et du virus putride sous forme d'extrait. On prétend que la sepsine, ainsi que le poison découvert par Zuelzer et Sonnenschein, se dissout dans l'alcool. Cela paraît contredire mon assertion (p. 333); mais cette contradiction n'est pas inexplicable, surtout si l'on se rappelle que j'ai extrait avec de l'alcool pur le résidu, amené par l'évaporation à un état de complète dessiccation, du liquide originel filtré, tandis que Bergmann et Schmiedeberg ont traité par l'alcool fort, non le résidu desséché, mais seulement le liquide concentré par l'évaporation et qu'ils ont appelé le liquide ainsi filtré *extrait alcoolique*. Ils ont donc extrait à l'aide d'alcool plus ou moins dilué, tandis que je me suis servi d'alcool pur. Ajoutez que mon extrait alcoolique (obtenu au moyen de l'alcool pur, après l'élimination

présence d'organismes microscopiques ? Cependant les preuves que j'apporte contre cette opinion, dans ma dissertation primitive, sont loin d'être épuisées.

En faisant cuire, pendant onze heures consécutives, un liquide primitif, filtré, parfaitement clair, une quantité assez considérable de coagulum floconneux se sépara. Il consistait assurément pour la plus grande partie en albumine, mais devait aussi contenir la plupart des organismes microscopiques qui auraient pu échapper à l'observation. Si l'on filtrait encore une fois le liquide soumis à la coction, la substance restée sur le filtre conservait une action très-délétère; car un grumeau de la grosseur d'un pois,

---

de l'alcool et après l'injection de la substance, en partie soluble, en partie seulement suspendue dans l'eau) ne provoqua pas de symptômes d'infection putride, mais parut simplement avoir un effet narcotique, le chien ayant ensuite dormi pendant vingt-quatre heures sans interruption, mais s'étant trouvé bien portant à la suite de ce sommeil. En pesant toutes ces données, je crois provisoirement que ce qu'il y a de plus vraisemblable, c'est que le virus putride à l'état d'extrait se compose de substances vénéneuses différant les unes des autres sous le rapport chimique comme au point de vue de leur action physiologique (à peu près comme l'opium) et qu'elles sont combinées, dans différents liquides putréfiés, suivant des proportions diverses, avec différentes autres substances, sinon tout à fait dépourvues d'action, au moins indifférentes pour l'ensemble des symptômes caractéristiques dont il s'agit ici. Sous ce dernier point de vue, on pourrait encore tenir compte du carbonate d'ammoniaque, des combinaisons hydrosulfureuses, des acides gras volatils et de leurs combinaisons avec l'ammoniaque, dans certaines circonstances, peut-être aussi des éléments des cendres, notamment des sels alcalins dans lesquels L. Müller, déjà cité, croyait inconsidérément avoir trouvé le virus putride, parce qu'une fois il avait vu un chien mourir au bout de cinq minutes, quand on lui eut injecté dans la veine jugulaire une solution de $0^{gr},621$ des sels de cendres obtenus d'un liquide putride et ensuite dissous dans de l'eau. Il n'a pas réfléchi que l'important, ce n'est point la mort de l'animal, mais l'ensemble des symptômes caractéristiques, qu'il n'a point provoqués par sa dissolution de sels; il ne s'est pas dit non plus que, dans environ $0^{gr},012$ de mon virus putride, il ne pouvait se trouver $0^{gr},621$ d'éléments de cendres, et il a évidemment ignoré qu'on peut, comme il l'a fait, provoquer une mort subite par l'injection d'innombrables substances.

égoutté, broyé dans l'eau et injecté dans la veine jugulaire d'un petit chien vigoureux, y provoqua une infection [1] putride ou septique très-violente avec tous les symptômes caractéristiques cités dans les exemples mentionnés plus haut et suivie d'une convalescence de plus de huit jours. Or comme, dans une autre expérience, il avait fallu 32 centimètres cubes de liquide cuit et filtré débarrassé de l'albumine, parfaitement clarifié et coulant aisément à travers le filtre, mais toujours fétide, pour provoquer chez un autre chien, avec la même intensité, des symptômes identiques, je dus en conclure que non-seulement le virus adhérait aux matières albumineuses, mais qu'il devait même être condensé à leur surface ; car la quantité de liquide qui existait dans ce grumeau de la grosseur d'un pois était certes bien inférieure à 32 centimètres cubes.

Si l'on voulait, malgré le filtrage et la cuisson prolongée pendant onze heures, admettre qu'il se trouve encore des organismes microscopiques vivants tant dans le liquide filtré que dans l'albumine retenue sur le filtre et supposer encore que ces organismes ont produit les phénomènes de l'infection putride, je répondrais par l'expérience suivante [2] :

Une partie du liquide putride primitif obtenu en traitant la chair putréfiée de chien par l'eau distillée fut amenée par évaporation à une dessiccation complète et le résidu séché fut d'abord épuisé par l'alcool pur, puis remis sur un filtre et lavé à l'aide de l''alcool d'abord froid, ensuite bouillant; après quoi on lava ce résidu avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la substance laissée en dernier lieu, insoluble dans l'alcool comme dans l'eau, eût perdu toute odeur. Ici encore les organismes microscopiques, s'ils

---

[1] *Bibliothek for Läger*, p. 277, 279.
[2] *Bibliothek for Läger*, p. 279 et suiv.

étaient présents et s'ils avaient conservé la vie malgré la cuisson, l'évaporation et le traitement par l'alcool, auraient dû rester sur le filtre, du moins en grande partie, avec l'albumine. De cette masse lavée, restée sur le filtre, on enleva une quantité trois ou quatre fois plus grande que celle que l'on avait enlevée de dessus le filtre dans l'expérience précédente. Après l'avoir broyée et mise en suspension dans l'eau à l'état de parcelles extrêmement ténues, on l'injecta dans la veine jugulaire d'un chien. Il ne s'ensuivit aucun phénomène morbide, tandis que le liquide (obtenu en traitant par l'alcool le résidu solide, dissolvant dans l'eau et séparant par le filtrage), comme nous l'avons vu plus haut, avait une intensité vénéneuse telle, que $0^{mgr},012$ de la substance qu'il renfermait suffirent pour provoquer les phénomènes d'intoxication putride décrits en détail plus haut. On avait donc réussi à séparer de l'albumine la partie du virus putride qui lui était fixé mécaniquement, et cela par l'effet de la cuisson, traitement par l'alcool, lavage avec de l'eau et filtration. Celui qui, même après cette dernière expérience, voudrait encore affirmer que l'effet du venin dépend des organismes microscopiques vivants, serait forcé de leur attribuer non-seulement une vitalité et une résistance à l'abri de toute épreuve, mais il serait obligé encore d'adopter l'opinion certainement insoutenable, que l'on avait éliminé de l'albumine par le lavage ces organismes microscopiques, qui y adhéraient, en les faisant passer par les pores du filtre, tandis que sur le filtre serait resté le blanc d'œuf seul, à l'état de pureté.

Constatons, en conséquence, comme un fait parfaitement certain et irrécusable que, dans les liquides putrides, se trouve une matière spécifique, chimique, soluble dans l'eau, qui, introduite dans le sang, provoque l'ensemble caractéristique des symptômes que l'on a coutume d'appeler *septicémie* ou *infection putride*, et qui, malgré toutes les opérations qui doivent avoir tué et détruit tous les

organismes microscopiques présents à l'origine, conserve sans altération son action pernicieuse. Que cette matière s'appelle *venin putride* ou *sepsine,* qu'elle soit extractive et connue, jusqu'à un certain point, sous le rapport de sa composition chimique, ou qu'elle reste encore inconnue, qu'elle consiste en une seule substance ou qu'elle soit composée de différents corps chimiques agissant d'une manière uniforme ou d'après des modes différents, tout cela n'importe guère pour le moment, les faits établis restant vrais, tels qu'on les a exposés.

Il est évident que ces faits ne peuvent être ni modifiés ni dénaturés par le résultat des recherches ultérieures sur la cause de la putréfaction et sur celle de l'origine du virus putride.

X. Malgré les observations les plus récentes, on ne peut d'ailleurs nullement regarder comme vidée la question de la cause de la putréfaction. Les très-intéressants travaux de F. Cohn, de Pasteur et d'autres attestent, il est vrai, que des organismes microscopiques, provenant de l'air ou de l'eau, notamment le *bacterium termo* de Cohn, sont, dans les circonstances ordinaires, des agents de putréfaction. Mais, si l'on est autorisé à ne pas tenir compte des tentatives toujours renaissantes faites pour démontrer l'abiogénèse ou nécrogénèse et en particulier de celles qui ont été faites par H. Karsten ([1]), on doit cependant reconnaître que l'assertion de Liebig, récemment appuyée par Hoppe-Seyler, d'après laquelle certaines ma-

---

([1]) Quand on a trouvé que, par exemple, dans du sang recueilli et conservé de manière à interdire l'accès à des germes ou organismes mères, venant du dehors (par l'air et par les vaisseaux), il s'est néanmoins développé des bactéries (Hensen), il n'est point permis pour cela de conclure que ce fait soit une preuve en faveur de la nécrogénèse; il faut d'abord établir que dans le sang en question aucun organisme de ce genre ne se rencontrait ni ne pouvait se rencontrer.

tières tombent dans une espèce de putréfaction et de décomposition même sans le concours des bactéries ou d'autres organismes microscopiques, on doit, dis-je, reconnaître que cette assertion n'a pas encore été réfutée par les recherches faites jusqu'à ce jour. On n'a pas, que je sache, réfuté davantage l'affirmation de Helmholtz, d'après laquelle l'addition des produits solubles de la putréfaction, à l'exclusion des bactéries et d'autres organismes microscopiques, peut amener une espèce de putréfaction, qui prendrait un autre cours et fournirait d'autres produits de décomposition que la putréfaction commencée et continuée par les organismes microscopiques (bactéries). Ce qu'il y a de certain, c'est que le cours de la putréfaction varie suivant l'accès plus ou moins libre, plus ou moins abondant de l'air, surtout au commencement. Une question encore tout à fait indécise et qui n'a même pas encore été étudiée est celle de savoir comment l'origine du virus putride est liée aux diverses conditions extérieures. On possède quelques renseignements sur les conditions de la formation du virus putride quant à l'influence de différentes modifications de l'albumine et de ses plus proches dérivés, et quant à l'influence du temps et des différents degrés de température, l'accès de l'air étant libre et les bactéries ayant déjà fait leur apparition; mais on ne sait rien de sa naissance ou de son absence, quand l'accès de l'air est rendu difficile ou impossible, et en l'absence des bactéries. Naturellement ces questions ne peuvent être vidées par des considérations *a priori* ou par des arguments tirés de l'analogie; elles ne peuvent l'être que par des recherches positives, exactes et spéciales. On peut en dire autant de la question relative à la part que prennent en général les organismes microscopiques à tout le processus de la fermentation. Bien que le terrain des phénomènes de fermentation dus à des organismes microscopiques vivants ait été considérablement agrandi par les recherches mo-

dernes et par les investigations les plus récentes, on connaît en Chimie toute une série de faits complétement analogues, que l'on continue à désigner sous le nom de *fermentations* et que l'on est forcé de désigner ainsi, auxquels les organismes microscopiques ne paraissent participer en aucune manière. Mais ou bien ces faits sont laissés de côté par les bactériomanes, ou bien ils leur sont inconnus en partie, tandis qu'au contraire maints chimistes, tels que Liebig, nient la participation des organismes microscopiques à beaucoup de phénomènes de fermentation, parce qu'ils refusent de reconnaître des faits non moins certains, ou bien parce qu'ils ne les connaissent réellement pas.

S'il devait résulter de recherches nouvelles une preuve que le poison putride ne puisse se produire qu'à la suite de l'intervention du *bacterium termo* de Cohn, soit qu'il naisse dans les matières azotées, comme l'alcool naît du sucre par l'intermédiaire des cellules de levûre, soit que ce poison provienne d'une sécrétion du *bacterium termo*, il faudrait saluer ce résultat comme un progrès notable. L'existence du poison putride chimique ne serait nullement compromise par un tel résultat; mais assurément son importance serait alors bien modifiée aux yeux du médecin et de l'hygiéniste. Au lieu de chercher les moyens de neutraliser le poison putride en le précipitant ou en lui donnant une forme insoluble, on s'en prendrait exclusivement aux bactéries, et l'on chercherait à les tuer ou mieux à les éliminer; car, si l'on réussissait, la formation du poison putride n'aurait pas lieu. Le succès d'un pareil procédé ne prouverait sans doute pas la non-existence du poison putride là où les bactéries auraient produit la putréfaction, et l'on ne diminuerait pas le moins du monde l'intérêt qui s'attache à la participation de cette substance à la pathogénèse, si l'on constatait qu'au point de vue médical il importe d'empêcher ce poison de naître, en combattant les bactéries. Malgré cela, le poison putride conserverait

sa valeur pratique, attendu qu'on pourrait toujours le trouver et avoir à combattre non-seulement les bactéries, mais encore leur produit éventuel, le poison putride.

XI. On concevra aisément que la majeure partie des médecins, chirurgiens ou hygiénistes aient accueilli avec faveur et même avec enthousiasme l'hypothèse de Pasteur et de F. Cohn imaginée dans le but d'expliquer la cause de la putréfaction, si l'on se rappelle les faits si importants et si intéressants qui récemment, et surtout depuis dix ans, prouvent, d'une manière bien plus nette que par le passé, l'influence extraordinaire sur l'étiologie de beaucoup de maladies, des organismes microscopiques répandus dans l'air ou dans l'eau. La partie bibliographique de cette question a déjà pris une extension telle que nous ne pouvons ici mentionner qu'en passant quelques-uns des plus éminents investigateurs, qui ont pris part à cette controverse. Les observations de Cohn, Klob, Thomé, Virchow, etc., tendent à l'assertion formelle qu'il faut chercher la cause du choléra dans la propagation et le développement d'une espèce spéciale d'organismes végétaux microscopiques, qui, répandus surtout dans les matières soit vomies, soit fécales, propage la maladie par contagion. Les communications faites par F. Cohn, Gugenbühl, Chauveau, etc., rendent vraisemblable que la variole a aussi pour cause une certaine espèce d'organismes microscopiques, qui semble se propager dans les tissus sous les pustules. La diphtérite serait pareillement déterminée et propagée par une plante microscopique; c'est à quoi donnent une grande vraisemblance les observations publiées par Hueter, Letzerich, etc. De son côté, Klob attribue la morve à des organismes microscopiques, comme le fait Davaine pour l'anthrax malin ou le charbon. Buhl, Waldeyer, Recklinghausen, Klebs, etc., trouvent des masses énormes de bactéries dans les intestins (*mycosis intestinalis*) et dans les tissus; ils rapportent à cette découverte

certains phénomènes morbides qu'ils ont étudiés pendant la vie sur les malades. Coze et Feltz ont publié des observations sur la présence d'organismes microscopiques dans le sang des personnes atteintes de maladies infectieuses. Lemaire démontre que l'air des casernes renfermant un grand nombre de soldats tient en suspension une poussière contenant une masse extraordinaire de bactéries. En Angleterre et aux États-Unis, Tyndall et Salisbury soutiennent que des organismes microscopiques sont la cause des maladies se rattachant à la malaria. Parmi les botanistes, Hallier a cherché le premier à établir l'origine végétale de ces organismes microscopiques et à leur attribuer un rôle dans certaines maladies de l'homme. De Bary, F. Cohn et Hoffmann se sont efforcés de remédier aux erreurs commises en essayant de classer, d'après leurs formes et modes de développement, ces organismes microscopiques végétaux, pour donner à l'observation des points d'appui solides.

Davaine rapporte que, dans une forme morbide, désignée par lui sous le nom de *septicémie* et produite par des substances putrides, comme aussi dans l'anthrax malin, le sang et les tissus renferment des organismes microscopiques et que cette septicémie, comme l'anthrax malin, se communique par inoculation. Il énonce des faits presque incroyables, mais confirmés par Bouley et Vulpian, sur l'intensité de multiplication de la substance inoculable. Dans cette septicémie, l'activité croîtrait tellement par des inoculations successives faites à une série d'individus, rendus malades l'un après l'autre par cette opération, qu'il suffirait enfin de la petite quantité de sang infecté, adhérente à la pointe d'une aiguille et formant moins du millionième d'une goutte, pour produire en trente-cinq heures environ après l'inoculation, et développer une septicémie se terminant par la mort.

En réponse à ces assertions, il est vrai qu'on a nié de bien

des côtés la présence constante des organismes microscopiques dans le sang des septicémiques comme dans celui des animaux atteints de l'anthrax malin. On a nié aussi que l'inoculation soit possible dans tous les cas avec le sang obtenu dans ces maladies. Ravitsch (1), par exemple, trouva l'inoculation impuissante, aussi bien en usant du sang d'un cadavre, qui renfermait quantité d'organismes microscopiques baculiformes, qu'en injectant celui d'animaux vivants chez lesquels on avait provoqué l'infection putride par injection d'un liquide putride soit rempli, soit dépourvu de bactéries. En admettant l'exactitude des assertions de Davaine, il faut croire que, dans les expériences de Ravitsch, les organismes microscopiques actifs faisaient défaut et que l'espèce qu'il a seulement considérée (*bacterium termo*, Cohn) n'était pas celle qu'il aurait fallu injecter. Klebs chercha et trouva constamment, dans la septicémie comme dans la pyémie, des organismes microscopiques végétaux nombreux dans le sang, le pus et les tissus. Il dit à ce propos : « Les propriétés septiques et virulentes du pus et l'infection générale qu'il détermine sont dues à la présence d'un champignon, *microsporon septicum*, dont les sporules se multiplient considérablement sans se développer en filaments mycéliaux ; on ne trouve généralement que des amas, plus rarement des chaînes de sporules, corpuscules immobiles (sporules en essaim?), à côté des bactéries baculiformes. Le *microsporon septicum* se multiplie et prospère sur les surfaces de plaies fraîches, purulentes ou granuleuses ; il pénètre dans les tissus, en amène la décomposition et entre dans la masse du sang, en traversant les parois des vaisseaux et les voies lymphatiques. Les états de purulence et les inflammations secondaires proviennent de l'importation de ce champignon dans les organes éloi-

(1) Ravitsch, *Zur Lehre von der putriden Infection*, etc. Berlin, chez Hirschwald, 1872.

gnés de la partie lésée. Les complications putrides des blessures sont causées par ce champignon, dont la présence dans les formes morbides, soit purulentes ou pyémiques, soit purement septiques, nous force à effacer la différence entre la pyémie et la septicémie. Du développement du *microsporon septicum* naît une substance capable de produire la fièvre et de se répandre dans le liquide interstitiel de la nutrition. La fièvre continue n'est produite que par l'introduction incessante de cette substance par des champignons qui existent dans l'organisme. »

Zahn ([1]), élève de Klebs, à l'instigation de son maître, étudia l'influence du *microsporon septicum* sur la formation des dépôts de pus; Tiegel, autre élève de Klebs, en étudia l'activité fébrifique. Les phénomènes d'inflammation observés par Cohnheim, notamment la diapédèse ou émigration des globules blancs du sang, ne furent plus remarqués par Zahn dans le mésentère de la grenouille, quand l'animal n'était en contact qu'avec de l'air filtré ou ayant barboté dans de l'acide phénique, mais seulement quand l'air non purifié avait libre accès. L'inflammation la plus violente se produisait avec un liquide renfermant le *microsporon septicum*. Le liquide, complétement débarrassé de *microsporon septicum* par filtration à travers d'épais cylindres d'argile poreuse, avait une action bien moins vénéneuse. Un quart d'heure après que le mésentère avait été humecté par le liquide renfermant les cellules du *microsporon septicum*, ceux-ci y adhéraient déjà solidement.

Tiegel conclut de ses expériences qu'un poison très-funeste paraît être produit par le *microsporon septicum*, que ce poison est renfermé dans le liquide filtré, enfin que les animaux peuvent en supporter une faible quantité,

---

([1]) *Arbeiten a. d. Berner pathol. Institut.*, 1871, 1872.

[redacted]

sans succomber, mais que des quantités plus grandes entraînent promptement la mort. Tiegel cultivait le *microsporon septicum* d'après le mode introduit par Pasteur, F. Cohn, etc., dans un liquide de culture renfermant du tartrate d'ammoniaque; il l'épurait par la filtration à travers des cylindres poreux d'argile, et il injectait tantôt les masses épurées du *microsporon septicum,* tantôt le liquide filtré. Le *microsporon septicum* provoque la fièvre indépendamment de toute inflammation locale; cette fièvre est produite par une matière chimique à laquelle le *microsporon septicum* donne naissance non-seulement dans les tissus organiques, mais encore dans les liquides de culture artificielle. Il croit que le poison produit par le développement vital du *microsporon septicum* est une substance identique avec la sepsine, qui, une fois absorbée par le corps animal en dose suffisante, donne naissance à une fièvre typique à un seul accès. Mais, si le *microsporon septicum* est lui-même introduit dans le corps d'un animal, il en résulte, par la production et la résorption continuelles de ce poison, une fièvre continue, intense, et se prolongeant jusqu'à l'agonie. Toutefois, en relisant les expériences de Tiegel, je n'y puis retrouver l'ensemble des symptômes qui caractérisent le poison putride, pas plus que dans les phénomènes provoqués par V. Brehm, en injectant des bactéries purifiées, provenant par culture artificielle de bactéries originairement produites par putréfaction. Tiegel a limité son attention à la courbe de la température, que, comme je l'ai déjà fait observer, ni moi, ni Weidenbaum, ni Schmitz, ni Petersenn, n'avons pu reconnaître comme le symptôme essentiel et pathognomonique de l'infection putride. Des expériences semblables d'injections de bactéries ou de champignons, faites par Semmer [1], Block et

---

[1] Semmer, dans *Virchows Archiv*, t. L, p. 158-160, n'obtint de résultat

Bergmann méritent certainement, comme Hiller a promis de le faire, d'être poursuivies; mais, pour le moment, les résultats obtenus ne paraissent d'accord au point de permettre d'en tirer des conclusions valables ni entre eux ni avec ceux de l'injection du poison putride, purgé des bactéries.

Les observations de Bergmann ([1]), qui trouva que le liquide de Pasteur devenait vénéneux par le développement et la multiplication de bactéries apparues dans les liquides putréfiés, et pouvait amener, à la suite de l'injection dans le sang, l'ensemble des symptômes de l'infection putride, sont très-remarquables, d'une part, parce qu'elles donnent à entendre que le poison putride paraît être réellement un produit direct de la sécrétion des bactéries et non, comme on pourrait le croire, un produit de dédoublement des matières albuminoïdes provoqué par la vie des bactéries; d'autre part, parce qu'elles montrent que le poison putride, né dans ces circonstances, existe par lui-même, après que les organismes microscopiques ont été détruits ou éliminés. Toutefois, eu égard aux publications soit négatives, soit divergentes publiées par d'autres savants, ces observations paraissent avoir besoin d'être confirmées et poursuivies.

Mais plus encore que toutes les indications et communications précitées, les brillants succès de la Chirurgie, dans le traitement antiseptique, notamment la vogue méritée du pansement Lister et les modifications produites dans le traitement des blessures et des ulcères à l'aide de l'acide phénique, si efficace contre les bactéries et les champignons, ont contribué à appeler l'attention des médecins,

---

positif que pour le sang de l'anthrax malin, après une période d'incubation de neuf jours de durée (!).

([1]) Bergmann, dans *Deutsche Zeitschrift für Chirurgie*, von Hüter und Lücke, t. I, p. 373, 398.

des chirurgiens et des hygiénistes sur les organismes microscopiques répandus dans l'air et dans l'eau, notamment sur les bactéries et sur les champignons.

Bien qu'on doive reconnaître que ces organismes microscopiques méritent au plus haut degré de fixer l'attention qu'on leur a prêtée dans ces derniers temps, il ne faut pas perdre de vue certains faits, qui paraîtront incommodes à ceux qui veulent des conclusions, mais qui pourraient bien avoir une haute importance pour la complète élucidation de la question.

Classons d'abord dans cette catégorie les faits que j'ai mis en relief ci-dessus et qui établissent la présence d'un poison putride chimique, qui conserve son action spécifique, même après qu'on a tué ou éliminé tous les organismes microscopiques. L'effet de ce poison sur les mammifères les plus divers et sur les autres vertébrés, même sur les grenouilles, est généralement si concordant que l'on peut prévoir, d'après ce que l'on a observé chez les animaux, ce que produira son action dans l'organisme humain.

Dans ce qu'on appelle les phénomènes cliniques purement septicémiques ou ichorémiques, on croyait aussi reconnaître en général l'effet de ce poison, quand les publications de Klebs et de ses élèves firent connaître un autre virus, qui n'était point un produit immédiat de la putréfaction proprement dite et qu'on n'avait pas encore trouvé dans les substances putrides, virus produit, dit-on, par un organisme particulier, le *microsporon septicum*. Quoi qu'il en soit, il faudra reconnaître, comme l'ont très-bien vu Bergmann, Klebs et leurs élèves, que le fait de la présence d'un poison chimique, putride ou septique, n'est nullement en désaccord avec la théorie de l'importance pathogénique des bactéries et des champignons, attendu qu'il est permis de conjecturer que ce poison chimique peut être produit par des organismes microscopiques immédiatement ou par l'intermédiaire des matières albumineuses. Une

pareille hypothèse se concilie très-bien avec celle qui fait dépendre certaines maladies fébriformes, telles que la variole, la scarlatine, le choléra, etc., de différentes espèces d'organismes microscopiques. La variété des symptômes, dans ces maladies, pourrait provenir en partie de ce que ces divers organismes microscopiques produiraient respectivement des poisons différents d'une action chimique variant suivant les espèces. Il est clair, en tous cas, que ceux qui, dans l'état actuel de la question, pensent devoir prendre parti soit pour les bactéries et contre le poison putride, soit pour le poison putride et contre les bactéries, se sont complétement mépris sur ce dont il s'agit, d'un côté parce qu'on ne peut prendre parti contre un fait avéré, d'un autre côté parce que le fait peut très-bien se concilier avec les théories favorites de l'époque.

En second lieu, on ne doit pas négliger de tenir compte de certains autres faits, relatifs à l'apparition et aux conditions vitales des bactéries et des champignons, qui paraissent gênants aux partisans exclusifs des bactéries et que ceux-ci voudraient laisser à l'écart.

Nous voulons parler des observations faites sur l'apparition des bactéries dans le corps d'hommes et d'animaux parfaitement sains. Les Communications sur ce sujet sont nombreuses, et elles émanent d'observateurs auxquels on est forcé d'accorder une confiance illimitée. Je me bornerai donc à rapporter que le botaniste A.-S. Œrsted soumit, peu de temps avant sa mort, à la Société royale des Sciences de Danemark, un travail détaillé sur les observations qu'il avait faites à cet égard; il en résultait que, du moins dans la cavité buccale et dans les intestins d'hommes et d'animaux parfaitement sains, on peut trouver des bactéries en grande quantité. Œrsted en conclut que l'apparition, en masse, des bactéries dans le sang et dans les tissus d'individus malades n'est qu'un accident secon-

daire et que l'on n'est pas autorisé à la regarder comme la cause première de la maladie. Bien que cette conclusion ne paraisse pas justifiée, si l'on admet qu'il existe plusieurs espèces de bactéries, les unes inoffensives, les autres pouvant donner naissance à des maladies, il importe à la théorie qu'on n'oublie pas le fait de l'existence de certaines bactéries dans le corps de personnes bien portantes.

Rangeons ici les indications fournies par Burdon Sanderson, d'après lesquelles, dans toutes les exsudations inflammatoires, ne tardent pas à se manifester des organismes microscopiques, alors même que ces exsudations sont provoquées par des agents qui n'apportent pas d'organismes microscopiques. Citons pareillement l'observation de Semmer, d'après laquelle, vingt-quatre heures après une injection de sepsine, on trouva dans le sang d'innombrables organismes de différentes espèces, dont l'inoculation fut efficace.

Une attention spéciale doit aussi se porter sur les observations de Ravitsch, d'après lesquelles les bactéries baculiformes, qui apparaissent lors de la putréfaction (*bacterium termo* de Cohn), injectées même en grande quantité, disparaissent du sang des animaux vivants et y périssent ([1]),

---

([1]) Comme réponse à la question pourquoi et où peuvent disparaître les bacteries ordinaires de la putréfaction (*bacterium termo*), introduites dans la circulation du sang, chez des animaux vivants, on pourrait vraisemblablement utiliser l'intéressante Communication de Birch-Hirschfeld, d'après laquelle des micrococcus, introduits dans la circulation à l'aide de l'injection, après avoir pénétré, pour la plupart, dans les globules du sang, furent trouvés entassés dans les glandes lymphatiques et dans la rate. Les bactéries baculiformes ordinaires de la putréfaction périssent réellement dans l'organisme vivant : c'est ce que prouvent non-seulement leur innocuité, après l'heureuse disparition du paroxysme aigu de l'intoxication putride, mais encore les importantes observations d'Eberth, d'après lesquelles l'inoculation des tissus (par exemple de la cornée) d'animaux vivants avec les bactéries baculiformes (*bacterium termo*), qui se produisent lors de la putréfaction, resta inefficace, tandis que l'inoculation avec les micro-coques, rangés par couches dans les tissus, durant une pyémie, amena un état

au lieu de s'y multiplier; mais, après la mort de l'animal malade, elles reparaissent au bout de quelques heures, quand, par l'effet du virus putride, le sang a été modifié au point qu'il se cristallise très-vite et très-complétement. Lors des recherches que je fis en 1855, je fus surpris de voir que, dans les autopsies opérées, peu de temps après la mort, les bactéries baculiformes se rencontraient souvent en quantités innombrables dans le sang et d'autres fois étaient introuvables au commencement et ne reparaissaient que plus tard, tandis que je n'en trouvais jamais dans le sang d'animaux vivants. Parfois aussi j'étais fort étonné de la facilité, rapidité et plénitude avec lesquelles le sang cristallisait spontanément sous le microscope, car, dans d'autres cas, où la décomposition était moins avancée, je ne découvrais pas trace de cette propriété. Mais je remarquais toujours avec surprise la promptitude avec laquelle les animaux morts d'infection putride se putréfiaient, et avec laquelle les bactéries baculiformes apparaissaient alors dans le sang. En présence de ces observations, on ne peut guère s'empêcher d'admettre que, pour le développement de la septicémie comme d'autres maladies infectieuses, il importe de tenir compte des modifications prédisposantes du sang et des tissus, qui paraissent devoir se manifester avant l'apparition et avant le développement de certains organismes microscopiques.

XII. En présence de ces circonstances, de ces phénomènes et de ces conjectures, si je devais essayer de résumer en une seule hypothèse les théories et les opinions plus ou moins accréditées, voici quelle serait ma supposition :

Le poison putride contenu dans des liquides ou tissus en putréfaction, dans le gros intestin, est un poison spécial, de nature chimique, ne se composant jamais de matières

---

morbide pour les tissus et en même temps une multiplication considérable des organismes microscopiques inoculés.

[redacted]

albumineuses, mais analogues plutôt aux alcaloïdes végétaux. Il est vraisemblablement composé de plusieurs matières vénéneuses, non volatil, non destructible par la cuisson, soluble dans l'eau. Précipité de sa solution par l'alcool et par d'autres matières, il peut être transféré dans d'autres combinaisons à la suite de la destruction du précipité. Il provoque, quand il pénètre dans le sang, un ensemble déterminé de symptômes, que l'on peut désigner sous le nom d'*infection putride* ou mieux d'*intoxication putride*. Ce poison est produit peut-être par le développement vital des bactéries et vraisemblablement par de petites bactéries baculiformes, connues sous le nom de *bacterium termo* de Cohn, et paraît avoir de l'analogie avec l'ergotine. Les nouvelles recherches de Bergmann prouvent, ce semble, que le poison putride est un produit de la sécrétion de ces bactéries. Auparavant on avait pu le considérer comme le produit de la décomposition des corps albumineux ou de leurs plus proches dérivés, gélatine, peptone, etc., dérivant de ceux-ci à peu près comme l'alcool provient du sucre par le concours de la levûre.

Les bactéries qui peuvent se rencontrer tout au moins dans la cavité buccale et dans les intestins de l'homme et des animaux bien portants et qui pénètrent aussi dans la circulation du sang, probablement par le même mécanisme qui y introduit des molécules de graisse, etc., ne peuvent vivre ni se multiplier dans le sang, tant que la mort n'y a pas amené un certain degré de décomposition, dont l'apparition est hâtée avec une promptitude extraordinaire par la présence du poison putride. Mais ce poison putride peut, avec ou sans bactéries, même durant la vie, pénétrer dans le sang, notamment par les plaies, et y provoquer les symptômes caractéristiques de l'intoxication putride, tandis que le *bacterium termo* ne semble pas se montrer dans le sang, tant que la vie continue. Cette infection *putride* simple ne serait pas inoculable.

Un organisme pathogénique spécifique, différent, à ce qu'il paraît, du *bacterium termo*, le *microsporon septicum* de Klebs, se développe particulièrement dans le pus (et dans le sang?), peut-être grâce à la prédisposition créée par le poison putride, qui se trouve dans l'air des hôpitaux encombrés ou qui est communiqué par contagion ou par inoculation. Le *microsporon* semble pouvoir se développer considérablement, même durant la vie, dans le sang et dans les tissus et provoquer l'inflammation, les collections purulentes et la fièvre, soit en produisant un poison spécial, soit d'une manière plus mécanique, par son irruption en masse et quelquefois par son action irritante sur les tissus. Du concours plus ou moins énergique du poison putride originel, produit par le *bacterium termo*, il pourrait résulter que les formes morbides regardées comme provenant essentiellement du *microsporon septicum*, prissent, suivant les circonstances, le caractère dit *pyémique* ou le caractère plus nettement septique.

Cette hypothèse offrirait à une critique expérimentale bien des points d'attaque, dont l'examen paraît urgent et sur lesquels probablement la discussion roulera dans un avenir prochain.

On ferait bien sans doute, dans des recherches de ce genre, d'éviter avant tout les confusions d'idées qui peuvent survenir si l'on emploie le mot de *septicémie* dans des significations variées. Jadis, quand on se servait de ce mot, on se figurait le type que l'on peut créer expérimentalement chez des animaux par l'injection de matières putrides dans le sang; mais, dans ces derniers temps, certains médecins prenant pour point de départ la cause hypothétique, généralement adoptée, de ce qu'on appelle *pyémie*, *ichorémie* ou *septicémie* dans le sens le plus étroit du mot, ont élargi la signification du mot *septicémie*, soit en supprimant la limite qui séparait la septicémie de la pyémie, soit en rangeant dans la classe des

septicémies les fièvres d'hôpital et les érysipèles. Cet inconvénient devient plus fâcheux encore lorsque, dans les expériences, on désigne par le nom générique de *septicémie* ou de *symptômes septicémiques* des groupes de symptômes produits par des causes diverses et ne présentant aucune analogie entre eux. Dans les expériences sur le poison putride chimique, les symptômes qu'on a désignés comme septicémiques diffèrent notablement les uns des autres, suivant qu'on a fait agir tout le virus putride ou des fractions du poison ou la *sepsine* et suivant que l'injection a été faite directement dans le sang, dans le tissu cellulaire sous-cutané ou dans des cavités séreuses. Je propose d'attribuer à l'intoxication putride les expériences et observations dans lesquelles il s'agit du poison putride originel, et à l'intoxication septique celles où il est question des effets de la sepsine. La septicémie dont parle Davaine, et qu'il transmet d'animal à animal par inoculation, au moyen de quantités minimes de matière renfermant toujours des organismes microscopiques spéciaux, inoculation qui, avec la quantité contenue sur la pointe d'une aiguille, suffit à donner la mort, est évidemment bien différente de la septicémie, à laquelle je voudrais conserver le nom d'*intoxication putride*. Ses essais ne sont pas comparables avec ceux de Ravitsch, qui injectait des bactéries baculiformes capables de causer la putréfaction, ni avec ceux de Bergmann et de Brehm employant des bactéries et des champignons développés dans le liquide de Pasteur, ni avec ceux de Tiegel, qui étudie le *microsporon septicum* des cadavres. Toutes ces expériences diffèrent les unes des autres, aussi bien comme causes que comme phénomènes. Elles ont toutes plus ou moins pour but de produire les formes morbides que les cliniciens se plaisent, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, à nommer *septicémie,* mais qu'il ne faut pas confondre pêle-mêle sous ce nom.

Les médecins ont enfin acquis la conviction que certains organismes microscopiques, soit qu'on les prenne pour des plantes ou pour des animaux, soit qu'on les nomme vibrions, bactéries, champignons, monades ou micrococcus, n'existent pas seulement dans l'imagination des théoriciens comme causes de maladies, mais sont encore des ennemis réels, qu'il faut combattre avec toutes les armes disponibles. Il faut s'en féliciter, mais cette conviction ne doit pas faire oublier que la preuve scientifique de la connexion des causes et des effets sur tout ce terrain est encore très-défectueuse et très-faible. Il importe pour la pratique, comme pour la théorie, que ceux qui veulent augmenter nos connaissances à cet égard, veuillent bien se rappeler ou produire tous les faits dont l'étude de ces problèmes amène la constatation, même ceux qui pourraient faire croire : 1° qu'il y a des bactéries et des champignons tout à fait inoffensifs; 2° que quelques-uns des plus malfaisants d'entre eux ne commettent pas immédiatement, ni personnellement tous les forfaits qu'on leur a imputés.

Je suis cependant convaincu qu'il est encore aujourd'hui impossible d'approfondir ces questions pathologiques, extrêmement difficiles et compliquées, et qu'il sera nécessaire de s'y préparer par des études sur les fermentations et sur la putréfaction en dehors de l'organisme. C'est à cause de cela que, pendant les trois dernières années écoulées depuis cette publication dans les *Archives de Virchow,* je me suis livré à des études et à des recherches plus générales sur la fermentation et surtout sur la putréfaction, toujours en me préoccupant du rôle que jouent les organismes microscopiques dans ces altérations.

Ces études m'ont convaincu que presque tous ceux qui se sont occupés de recherches sur les fermentations ont établi des propositions théoriques trop générales pour le nombre limité des observations et des faits que l'on pos-

sède, et fait une application trop large du raisonnement par analogie. Elles m'ont aussi donné la conviction que ces recherches ont été faites presque toujours en se plaçant à un point de vue trop limité, soit chimique, soit botanique, soit physiologique. En conséquence, on a très-souvent disputé sur une *alternative,* tandis que le nombre de possibilités était bien plus étendu. On n'était pas autorisé à séparer les fermentations produites ou influencées par les organismes microscopiques vivants de celles qui se font en l'absence de ces organismes vivants; car, au point de vue chimique, tous les caractères des altérations, et même des produits, sont quelquefois analogues ou même identiques. On ne serait pas davantage autorisé à nier l'influence effective des organismes dans l'action des ferments chimiques isolés. Un ferment purement chimique peut avoir été produit par une certaine espèce d'organismes, auquel cas ceux-ci sont la cause ou la condition de la fermentation, leur intervention étant nécessaire à la production du ferment chimique.

Notre connaissance des différentes espèces d'organismes, auxquelles on attribue un rôle dans les fermentations, sont encore tout à fait insuffisantes, parce que les plus forts grossissements des meilleurs microscopes ne peuvent pas nous accuser des différences claires et nettes dans les formes d'organismes, qui ont cependant une action chimique différente, et parce qu'on ne connaît pas les phases de développement des différentes espèces. Nos connaissances positives sur le détail des fermentations sont encore disséminées et insuffisantes pour décider les questions dont il s'agit. Au lieu de discours et d'hypothèses prématurées, il faut beaucoup d'observations et beaucoup d'expériences. C'est ce que j'ai commencé à faire pendant les trois dernières années, et que j'espère pouvoir continuer.

SUR LA CONDENSATION ÉLECTRIQUE ;

PAR M. J. MOUTIER.

La théorie de la condensation électrique, telle qu'on la trouve exposée aujourd'hui dans tous les Traités de Physique, repose sur deux expériences. Dans la première, le conducteur A, qui doit jouer le rôle de collecteur, est mis en communication avec la source électrique et se charge d'une quantité d'électricité a. Dans la seconde expérience, le conducteur A est mis en communication avec la source, en présence d'un second conducteur B qui communique avec le sol ; ce dernier conducteur joue le rôle de condensateur : le conducteur A se charge d'une quantité d'électricité a_1 supérieure à la première a, et l'on appelle *force condensante* le rapport de ces deux quantités d'électricité a_1 et a. Biot a donné [1] une expression de la force condensante, que l'on a considérée comme exacte jusqu'à l'époque où M. Riess a publié des recherches [2] dont les résultats ont paru incompatibles avec la formule généralement admise. Verdet, en analysant dans ce Recueil [3] le travail de M. Riess, s'exprime ainsi au sujet de la formule de la force condensante : « Lorsqu'on croit que la distribution de l'électricité sur les plateaux d'un condensateur ne constitue pas un cas d'exception aux lois générales, et qu'on en doit déduire la théorie des principes établis par Œpinus, Coulomb et Poisson sur l'équilibre de l'électricité à la surface des corps conducteurs, il est évident que le problème est d'une nature très-difficile et ne comporte pas de solution simple et générale comme la précédente ; tout au plus

[1] *Traité de Physique expérimentale et mathématique*, t. II, p. 364.
[2] *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. LXXIII, p. 367.
[3] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 376.

peut-on admettre comme probable l'existence d'une formule approximative, relative au cas le plus ordinaire, celui de deux plateaux conducteurs très-étendus, très-peu épais et très-rapprochés. » M. Mascart a fait voir (¹) que l'expression de la force condensante est inexacte et ne peut être considérée que comme une première approximation.

D'un autre côté, M. Gaugain a publié dans ces *Annales* (²) des expériences sur des condensateurs de formes et de dimensions très-variées, où la question de la condensation électrique est envisagée à un point de vue un peu différent. Dans la première expérience, le conducteur A, mis en communication avec la source, est placé en regard du conducteur B qui est isolé, de sorte que le conducteur A prend une charge a_1 différente de a. M. Gaugain définit alors la force condensante par le rapport des deux quantités d'électricité a_2 et a_1, et il arrive à une expression de la force condensante qui a précisément la même forme que dans l'ancienne théorie; cette expression donne des résultats conformes à l'expérience.

La manière nouvelle dont M. Gaugain envisage la condensation électrique est tellement simple que la théorie s'y adapte avec une extrême facilité; je me propose dans cette Note d'étudier, au point de vue théorique, la condensation électrique, telle que M. Gaugain la définit. La théorie générale de l'équilibre de l'électricité à la surface des corps conducteurs conduit alors à la solution simple et générale du problème, pressentie par M. Gaugain; la force condensante est exprimée exactement par une formule de même forme que dans l'ancienne théorie.

Condensation électrique d'après M. Gaugain. — Je

(¹) *Traité d'Électricité statique*, t. I, p. 457.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. IV, p. 230.

suivrai exactement la marche indiquée par M. Gaugain; elle comprend trois expériences successives :

1° Un corps conducteur A, mis en communication avec une source d'électricité, positive par exemple, au niveau potentiel V, est placé en regard d'un autre conducteur isolé B.

Le corps A se charge d'une quantité d'électricité positive a_1; le corps B, soumis à l'influence de A, possède des quantités égales des deux électricités positive et négative, que nous désignerons par b_1 et $-b_1$. C'est la première expérience.

2° Le corps A reste en communication avec la source; le corps B, mis d'abord en communication avec le sol, est ensuite isolé. C'est la seconde expérience.

Le corps A se charge d'une quantité d'électricité positive a_2; le corps B se charge d'une quantité d'électricité négative $-b_2$. Posons

(1) $$b_2 = ma_2;$$

le coefficient m est défini par cette relation.

3° Le conducteur B reste isolé avec la charge $-b_2$; le conducteur A est mis en communication avec le sol, puis il est isolé. C'est la troisième expérience.

Le corps A est au niveau potentiel zéro; il possède une charge positive a_3. Posons

(2) $$a_3 = m' b_2;$$

le coefficient m' est défini par cette relation, qui peut d'ailleurs s'écrire sous la forme

(3) $$a_3 = m m' a_2.$$

Il existe entre les trois quantités d'électricité a_1, a_2 et a_3 une relation très-simple

(4) $$a_2 = a_1 + a_3.$$

Cette relation est fondamentale dans la théorie de la

condensation électrique d'après les expériences de M. Gaugain, et toute la question se réduit, comme le remarque M. Gaugain, à savoir si cette relation est exacte : « Cette relation, dit M. Gaugain [1], ne me paraît pas avoir le caractère d'évidence qui lui est généralement attribué; il me semble même assez difficile de reconnaître par le seul raisonnement si elle est ou non rigoureusement exacte, et j'ai pris en conséquence le parti de la vérifier par des expériences directes. » Dans ces expériences, exécutées sur des carreaux fulminants, de formes et de dimensions très-variées, la relation a d'ailleurs été toujours satisfaite.

Pour établir cette relation (4), imaginons, outre les trois cas d'équilibre correspondant aux trois expériences, un quatrième état d'équilibre résultant de la superposition du premier et du troisième cas d'équilibre.

Ce quatrième état d'équilibre est alors défini de la manière suivante : le corps A, au niveau potentiel V, possède une quantité d'électricité positive $a_1 + a_3$; le corps B possède une quantité d'électricité négative $b_1 + b_2$ et une quantité d'électricité positive b_1.

Il s'agit de démontrer que ce quatrième état d'équilibre est identique au second.

Pour cela, imaginons un cinquième état d'équilibre qui ne diffère du quatrième que par le signe des électricités. Ce cinquième état d'équilibre est alors défini de la manière suivante : le corps A, au niveau potentiel — V, possède une quantité d'électricité négative $a_1 + a_3$; le corps B possède une quantité d'électricité positive $b_1 + b_2$ et une quantité d'électricité négative b_1.

Superposons ce cinquième état d'équilibre au second; nous aurons un sixième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante. Le corps A, au niveau potentiel zéro,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IV, p. 233.

possède une quantité d'électricité positive a_2 et une quantité d'électricité négative $a_1 + a_3$; le corps B possède une quantité d'électricité positive $b_1 + b_2$ et une quantité égale d'électricité négative. Ce conducteur B est alors dans le cas d'un corps soumis à l'influence d'un corps électrisé A; mais, comme ce dernier conducteur est au niveau potentiel zéro, il se trouve dans les mêmes conditions que s'il communiquait avec le sol. Dès lors, les corps A et B, dans le sixième état d'équilibre considéré, se trouvent à l'état naturel, ce qui exige que la quantité d'électricité positive a_2 soit égale à la quantité d'électricité négative $a_1 + a_3$. La relation (4) est donc démontrée.

Ainsi, lorsque le système des conducteurs A et B fonctionne comme condensateur dans la seconde expérience, la quantité d'électricité positive a_2 que possède le corps A est supérieure à la quantité d'électricité a_1 que possède le même conducteur lorsque B est isolé: c'est là précisément ce que l'on exprime en disant qu'il y a condensation électrique sur le collecteur A dans la seconde expérience.

Force condensante. — On appelle *force condensante* de l'appareil le rapport de la charge a_2 prise par le conducteur A dans la seconde expérience, où B communique avec le sol, à la charge a_1 que reçoit le conducteur A dans la première expérience où B est isolé. En désignant par F cette force condensante, on a, par définition,

$$(5) \qquad F = \frac{a_2}{a_1}.$$

On déduit de la relation (4)

$$a_1 = a_2 - a_3,$$

ou bien, si l'on remplace a_3 par sa valeur déduite de l'équation (3),

$$(6) \qquad a_1 = a_2(1 - mm').$$

[redacted]

L'expression de la force condensante est alors

$$(7) \qquad F = \frac{1}{1 - mm'}.$$

Remarque sur les coefficients m et m'. — Pour que cette expression de la force condensante soit établie en toute rigueur, il est nécessaire de démontrer que les coefficients m et m' ont des valeurs indépendantes des charges électriques et dépendent uniquement de la forme et de la position des armatures du condensateur. Il est facile de voir que, dans chacune des trois expériences sur lesquelles M. Gaugain fait reposer la théorie de la condensation, l'équilibre électrique est parfaitement défini et ne peut être réalisé que d'une seule manière.

1° Dans la première expérience, le corps A, au niveau potentiel V, possède une charge positive a_1 ; le corps B, isolé et soumis à l'influence de A, possède des quantités égales b_1 des deux électricités.

Supposons que, dans cette expérience, le corps A reste au niveau potentiel V et puisse acquérir une charge positive α différente de a_1 ; supposons en outre que le corps B, isolé et soumis à l'influence de A, puisse acquérir des quantités égales β des deux électricités et que β soit différent de b_1, nous aurions ainsi un second état d'équilibre des conducteurs A et B.

Changeons le signe des électricités sur chaque conducteur, nous aurons un troisième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante : A est au niveau potentiel — V et possède une charge négative α ; B possède une charge positive β et une charge négative β_1.

Superposons ce troisième état d'équilibre au premier, nous aurons un quatrième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante : le corps A, au niveau potentiel zéro, possède une quantité d'électricité positive a_1 et une quantité d'électricité négative α, le corps B possède une

quantité d'électricité positive $b_1 + \beta$ et une quantité égale d'électricité négative. L'équilibre n'est pas troublé si l'on fait communiquer A avec le sol; alors le conducteur B est soumis à l'influence d'un corps en communication avec le sol. L'équilibre n'est possible qu'autant que le système des conducteurs A et B est à l'état naturel, ce qui exige que les quantités d'électricité a_1 et α d'une part, b_1 et β d'autre part, soient égales.

Ainsi, à une valeur donnée du niveau potentiel V correspond un seul état d'équilibre électrique. Si l'on augmente d'ailleurs proportionnellement la quantité d'électricité en chaque point des conducteurs, l'équilibre subsiste et la fonction potentielle V croît dans le même rapport que les quantités d'électricité; par conséquent, à chaque valeur de la fonction potentielle V correspondent des valeurs de a_1 et de b_1 qui lui sont respectivement proportionnelles.

2° Dans la seconde expérience, le corps A est au niveau potentiel V, le corps B est au niveau potentiel zéro; le corps A possède une charge positive a_2, le corps B possède une charge négative b_2.

Supposons que le corps A reste au niveau potentiel V et possède une charge positive α différente de a_2; supposons en outre que le corps B reste au niveau potentiel zéro et possède une charge β différente de b_2; nous aurions ainsi un second état d'équilibre des conducteurs A et B.

Changeons le signe des électricités sur chaque conducteur, nous aurons un troisième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante : A possède une charge négative α, il est au niveau potentiel $-$V; B possède une charge positive β, il est au niveau potentiel zéro.

Superposons ce troisième état d'équilibre au premier, nous aurons un quatrième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante : le corps A est au niveau potentiel zéro, il possède une quantité d'électricité positive a_2 et une

[redacted]

quantité d'électricité négative α; le corps B est au niveau potentiel zéro, il possède une quantité d'électricité négative b_1 et une quantité d'électricité positive β. L'équilibre n'est pas troublé si l'on fait communiquer chacun des conducteurs avec le sol; l'équilibre n'est donc possible qu'autant que le système des conducteurs est à l'état naturel, ce qui exige que les quantités d'électricité a_1 et α d'une part, b_1 et β d'autre part, soient égales.

Ainsi, lorsque le conducteur A est au niveau potentiel V et le corps B au niveau potentiel zéro, il n'existe qu'un seul mode de distribution de l'électricité. Si l'on augmente d'ailleurs proportionnellement les quantités d'électricité en chaque point des conducteurs, l'équilibre subsiste, la fonction potentielle croît sur le corps A dans le même rapport que les quantités d'électricité, la fonction potentielle reste nulle sur B; par conséquent, les quantités d'électricité a_1 et b_1 qui existent sur les deux conducteurs sont entre elles dans un rapport constant, de sorte que, pour des conducteurs A et B de formes et de positions déterminées, le cofficient m a une valeur invariable (¹).

3° Dans la troisième expérience, le conducteur A est au niveau potentiel zéro et possède une charge positive a_2, le conducteur B est isolé et possède une charge négative b_2.

Supposons que le corps A reste au niveau potentiel zéro et prenne une charge positive α différente de a_2, tandis que le corps B possède toujours la même charge négative b_2. Nous aurions aussi un second état d'équilibre des conducteurs A et B.

(¹) On démontre aisément, au moyen du même raisonnement, cette proposition générale : *Lorsque des conducteurs en nombre quelconque sont à des niveaux potentiels déterminés pour chacun d'eux, la distribution électrique ne peut avoir lieu que d'une seule manière sur ces conducteurs. Dans le cas d'un conducteur unique, on déduit immédiatement qu'une quantité déterminée d'électricité ne peut être distribuée sur le conducteur que d'une seule manière.*

Changeons le signe des électricités sur chaque conducteur, nous aurons un troisième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante : A possède une charge négative α, il est au niveau potentiel zéro; B possède une charge positive b_2.

Superposons ce troisième état d'équilibre au premier, nous aurons un quatrième état d'équilibre caractérisé de la manière suivante : le corps A est au niveau potentiel zéro, il possède une charge positive a_3 et une charge négative α; le corps B possède des quantités égales b_2 des deux électricités. L'équilibre n'est pas troublé si l'on fait communiquer A avec le sol; alors le conducteur B est soumis à l'influence d'un corps A en communication avec le sol. L'équilibre électrique n'est donc possible qu'autant que le système des conducteurs est à l'état naturel, ce qui exige que les quantités d'électricité a_3 et α soient égales.

Ainsi, lorsque le corps A communique avec le sol et se trouve soumis à l'influence d'un corps électrisé B ayant une charge constante, il n'existe qu'un seul mode de distribution de l'électricité. Si l'on augmente d'ailleurs proportionnellement les quantités d'électricité en chaque point des conducteurs, l'équilibre subsiste; par conséquent, il existe un rapport constant entre les charges a_3 et b_2 des deux conducteurs; par suite, pour des conducteurs A et B, de formes et de positions déterminées, le coefficient m' a une valeur invariable.

L'invariabilité des coefficients m et m' étant ainsi établie pour deux conducteurs de formes et de positions déterminées, il en résulte une conséquence importante. La force condensante, d'après l'équation (7), est une fonction symétrique des coefficients m et m'; par suite, la force condensante a la même valeur lorsque l'on prend pour collecteur, soit le conducteur A, soit le conducteur B, et lorsque l'on fait communiquer avec le sol le conducteur B dans le premier cas, le conducteur A dans le second.

Dans le cas particulier où les deux armatures A et B offrent une symétrie parfaite, l'une par rapport à l'autre, les deux coefficients m et m' sont nécessairement égaux, et alors la force condensante a pour expression

$$= \frac{1}{1-m^2}.$$

Décharge du condensateur par étincelles successives. — Il est facile de calculer les quantités d'électricité qui correspondent aux étincelles successives que l'on obtient en touchant alternativement les deux armatures du condensateur. Nous supposerons le condensateur chargé et isolé; les armatures A et B possèdent des charges a_2 et $b_2 = ma_2$.

1° On met l'armature A en communication avec le sol. L'armature B conserve la charge $b_2 = ma_2$, l'armature A prend la charge $m'b_2 = mm'a_2$. La quantité d'électricité e_1, qui fournit la première étincelle, est donc $a_2 - mm'a_2$,

$$e_1 = a_2(1 - mm') \text{ (}^1\text{)}.$$

2° On met l'armature B en communication avec le sol. L'armature A conserve la charge $mm'a_2$, l'armature B prend la charge $mm'a_2 \times m$. La quantité d'électricité qui fournit la seconde étincelle est donc $ma_2 - m^2m'a_2$, ou

$$e_2 = ma_2(1 - mm') = b_2(1 - mm').$$

En continuant de la même façon, on trouve sans diffi-

---

(1) La charge qui produit la première étincelle est précisément égale, d'après l'équation (6), à la charge a_1 que la source communique dans la première expérience au conducteur A. Cette propriété était facile à prévoir : lorsque le conducteur A est chargé, il possède une charge a_2; lorsque ce conducteur est mis en communication avec le sol, il possède la charge a_3. Par conséquent, la charge disparue à la suite de la première étincelle est $a_2 - a_3$, ou bien a_1 d'après la relation (4).

culté, pour les charges électriques qui correspondent aux étincelles suivantes :

$$e_3 = mm' a_2 (1 - mm'),$$
$$e_4 = mm' b_2 (1 - mm'),$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Ces quantités d'électricité, considérées sur chaque armature, sont les termes de deux progressions géométriques indéfinies, dont la raison est le produit des deux coefficients m et m'.

Comparaison avec l'ancienne théorie. — La théorie de la condensation électrique, d'après le mode d'expérimentation employé par M. Gaugain, offre donc beaucoup d'analogie avec la théorie généralement admise; il y a toutefois une différence capitale dans la manière de charger le condensateur.

La seconde expérience de M. Gaugain n'est autre que l'expérience ordinaire de la condensation, mais la première expérience de M. Gaugain est très-différente de l'expérience ordinaire. Dans la première expérience de M. Gaugain, le conducteur A, qui communique avec la source, est mis en présence du conducteur B isolé; ce conducteur A prend une charge a_1 et la force condensante est alors

$$F = \frac{a_2}{a_1}.$$

Dans l'expérience que l'on fait habituellement, le conducteur B est éloigné du conducteur A; ce dernier prend alors une charge a différente de a_1; la force condensante est alors

$$F' = \frac{a_2}{a}.$$

Le rapport des deux forces condensantes est donc

$$\frac{F}{F'} = \frac{a}{a_1}.$$

Il ne peut exister, en général, de relation simple entre les deux forces condensantes, c'est-à-dire entre a_1 et a. En effet, a est la charge que prend le conducteur A lorsqu'il est seul, tandis que a_1 est la charge que prend ce conducteur mis en communication avec la même source lorsque ce conducteur A est placé en regard d'un corps conducteur B isolé.

Il s'agit donc, en réalité de deux problèmes différents, de deux forces condensantes définies d'une manière différente : il est toutefois un cas où les quantités d'électricité a et a_1 sont égales, de sorte que les deux définitions de la force condensante deviennent équivalentes; c'est le cas des condensateurs sphériques concentriques.

Condensateurs sphériques concentriques. — Désignons par r le rayon de l'armature intérieure, par R le rayon de l'armature extérieure infiniment mince et concentrique à la première. Nous distinguerons deux cas, suivant que le collecteur correspond à l'armature intérieure ou à l'armature extérieure; nous supposerons que dans les deux cas la source soit positive et au niveau potentiel V.

1° L'armature intérieure est le collecteur.

Déterminons m. L'armature intérieure communique avec la source et se charge d'une quantité d'électricité positive a_2; l'armature extérieure communique avec le sol et se charge d'une quantité d'électricité négative b_2. Le niveau potentiel est zéro sur l'armature extérieure,

$$\frac{a_2}{R} - \frac{b_2}{R} = 0.$$

Les quantités d'électricité a_2 et b_2 sont égales; par suite, d'après la relation (1),

$$m = 1.$$

Déterminons m'. L'armature extérieure est isolée et chargée d'une quantité d'électricité négative b_2; l'armature

intérieure communique avec le sol et possède une quantité d'électricité positive a_2. Le niveau potentiel est zéro sur l'armature intérieure,

$$\frac{a_2}{r} = \frac{b_2}{R}.$$

D'après la relation (2),

$$m' = \frac{r}{R}.$$

Dans l'expérience de M. Gaugain, la force condensante a pour expression

$$F = \frac{1}{1 - \frac{r}{R}}.$$

Dans la théorie ordinaire de la condensation, on suppose d'abord l'armature intérieure en communication avec la source, l'armature extérieure enlevée; l'armature intérieure se charge d'une quantité d'électricité positive a, telle que le niveau potentiel soit V sur cette armature,

$$\frac{a}{r} = V.$$

Ensuite on met l'armature extérieure en communication avec le sol; le niveau potentiel est zéro sur l'armature extérieure, V sur l'armature intérieure,

$$\frac{a_2}{R} - \frac{b_2}{R} = 0,$$

$$\frac{a_2}{r} - \frac{b_2}{R} = V.$$

On déduit aisément de ces trois dernières relations, pour l'expression de la force condensante,

$$F' = \frac{a_2}{a} = \frac{1}{1 - \frac{r}{R}}.$$

[redacted]

Cette valeur F' est identique à F.

2° L'armature extérieure est le collecteur.

Déterminons m. L'armature extérieure communique avec la source et se charge d'une quantité d'électricité positive a_2; l'armature intérieure communique avec le sol et se charge d'une quantité d'électricité négative b_2. Le niveau potentiel est zéro sur l'armature intérieure,

$$\frac{a_2}{R} - \frac{b_2}{r} = 0.$$

D'après la relation (1),

$$m = \frac{r}{R}.$$

Déterminons m'. L'armature intérieure est isolée et chargée d'une quantité d'électricité négative b_2; l'armature extérieure communique avec le sol et possède une quantité d'électricité positive a_3. Le niveau potentiel est zéro sur l'armature extérieure,

$$\frac{a_3}{R} - \frac{b_2}{R} = 0.$$

D'après la relation (2),

$$m' = 1.$$

Dans l'expérience de M. Gaugain, la force condensante a pour expression

$$F = \frac{1}{1 - \frac{r}{R}}.$$

On retrouve ainsi pour F la même valeur que dans le cas précédent; ce résultat est conforme à une remarque faite précédemment.

Dans la théorie ordinaire de la condensation, on suppose *d'abord* l'armature extérieure en communication avec la

source, l'armature intérieure enlevée; l'armature extérieure se charge d'une quantité d'électricité positive a, telle que le niveau potentiel soit V sur cette armature,

$$\frac{a}{R} = V.$$

Ensuite, on met l'armature intérieure en communication avec le sol; le niveau potentiel est zéro sur l'armature intérieure, V sur l'armature extérieure,

$$\frac{a_2}{R} - \frac{b_2}{R} = 0.$$

$$\frac{a_2}{R} - \frac{b_2}{r} = V.$$

On déduit aisément de ces trois dernières relations pour l'expression de la force condensante

$$F' = \frac{a_2}{a} = \frac{1}{1 - \frac{r}{R}}.$$

Dans ce dernier cas, les deux expressions de la force condensante F et F′ sont encore identiques.

REMARQUES SUR L'EXISTENCE RÉELLE D'UNE MATIÈRE FORMÉE D'ATOMES ISOLÉS, COMPARABLES A DES POINTS MATÉRIELS;

PAR M. BERTHELOT.

---

1. « La molécule du gaz mercuriel se comporte sensiblement, au point de vue de ses propriétés mécaniques et thermiques, comme un point matériel. » Telle est la conclusion énoncée par MM. Kundt et Warburg (*Annales*

de Poggendorff, t. CLVII, p. 356), à la suite de leurs expériences sur la vitesse du son dans cette vapeur. Ils ont tiré cette conclusion de la formule suivante, donnée par M. Clausius en 1857, d'après certaines considérations sur la nature du mouvement calorifique dans les gaz :

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma},$$

K étant la force vive du mouvement de translation, H la force vive totale, γ et γ' les chaleurs spécifiques (en volume) prises à volume constant et à pression constante, quantités que M. Clausius suppose être indépendantes de la température et de la pression; la différence $\gamma' - \gamma$ serait même constante pour tous les gaz simples ou composés, supposés amenés à l'état de gaz idéal ([1]).

Il ne m'appartient pas de discuter la valeur de cette formule au point de vue mathématique; mais je demande la permission de faire quelques réserves au point de vue physique.

2. Sans contester l'exactitude des résultats annoncés par M. Kundt et Warburg, et en les admettant, jusqu'à discussion plus approfondie ([2]), comme suffisamment ga-

---

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, par Clausius, traduite par Folie; 2ᵉ partie, p. 215, chez E. Lacroix, 1869.

([2]) Le procédé qu'ils ont employé, et qui consiste à définir la position des surfaces nodales par celle des amas de poussières demeurés immobiles, laisse beaucoup à désirer; on se rappelle sur ce point les critiques de M. Regnault dans son grand travail relatif à la vitesse du son.

En outre, la connaissance de la température du gaz mercuriel, envisagée comme réellement déterminée et comme constante dans toute la longueur et l'épaisseur du tuyau qui la renferme, comporte beaucoup d'incertitude : or c'est là une donnée capitale dans le calcul des résultats numériques.

Enfin le son se propageant dans une vapeur *saturée*, comme dans la 3ᵉ série des auteurs (p. 367), ou voisine de la saturation, comme dans les deux autres, ne peut-elle y déterminer des condensations de liquide, effet dont les conséquences, au point de vue du rapport des deux chaleurs spécifiques, ne sont guère connues?

rantis par l'exactitude de ces savants expérimentateurs, je crois cependant qu'il est permis d'élever quelque doute sur l'application à la vapeur de mercure, *saturée* ou presque saturée, des formules des chaleurs spécifiques, déduites de la théorie des gaz parfaits. Ces formules supposent, en effet, que les chaleurs spécifiques sont indépendantes de la température. Or l'expérience n'a vérifié cette propriété que pour deux ou trois gaz seulement. En fait, la chaleur spécifique à pression constante d'un grand nombre de gaz, sinon de la plupart d'entre eux, varie avec la température, et cela même très-loin du point de liquéfaction, dans des proportions d'un quart et de moitié : c'est ce qu'ont montré les expériences de M. Regnault sur le protoxyde d'azote et sur l'acide carbonique, aussi bien que les expériences toutes récentes de M. Eilhard Wiedemann (*Annales de Poggendorff*, t. CLXVII, p. 39) sur les mêmes gaz, sur le gaz ammoniac et sur le gaz oléfiant; variations d'autant plus remarquables qu'elles ont été observées entre les limites où ces gaz satisfont sensiblement aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Il en est sans doute de même de la chaleur spécifique à volume constant, et du rapport des deux chaleurs spécifiques, rapport sur lequel roule la discussion actuelle. Toutes ces quantités sont des fonctions de la température, qu'il n'est pas permis de traiter comme des constantes dans les raisonnements.

Admettons, par exemple, avec M. Clausius, que la différence $\gamma' - \gamma$ soit constante pour tous les gaz, simples ou composés, cette quantité représentant la chaleur consommée par le travail extérieur de dilatation, lequel est le même pour tous les gaz qui obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac (*Théorie mécanique de la chaleur* citée plus haut, t. I, p. 46-49). La constance approchée de cette quantité résulte d'ailleurs, sans aucune hypothèse, des expériences faites par Dulong en 1829 (*Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XLI, p. 156); il avait érigé

en loi, dès cette époque, la constance de la quantité de chaleur absorbée par des volumes égaux de tous les fluides élastiques, dilatés subitement d'une même fraction de leur volume. Cela posé, observons que la chaleur spécifique à volume constant, γ, variera précisément de la même quantité que la chaleur spécifique à pression constante, γ', dans les expériences de M. Regnault et de M. Wiedemann, du moins entre les limites où ces gaz satisfont aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac; γ diminuera donc avec la température, et cela dans une forte proportion, pour les expériences que je viens de citer.

Par suite, le rapport $\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$ irait croissant, à mesure que la température diminuerait, le dénominateur diminuant sans cesse; le rapport même des deux chaleurs spécifiques grandirait aussi avec l'abaissement de la température. On pourrait donc obtenir ainsi des valeurs supérieures au nombre 1,40 trouvé pour divers gaz simples ou composés, et même des valeurs capables d'atteindre, pour un intervalle de 200 ou 300 degrés, sinon de surpasser le rapport 1,67, trouvé par les savants physiciens allemands.

Ce dernier rapport est d'ailleurs en contradiction avec les lois fondamentales de la théorie des gaz parfaits, je veux dire soit avec la loi de Dulong et Petit sur l'identité des chaleurs spécifiques des gaz simples, soit avec la loi de Gay-Lussac sur l'identité de leur coefficient de dilatation.

En effet, d'après la théorie des gaz parfaits, la différence des deux chaleurs spécifiques est constante, car elle est égale au travail extérieur divisé par l'équivalent mécanique de la chaleur; or le travail extérieur est le même pour tous les gaz qui ont le même coefficient de dilatation, c'est-à-dire qui obéissent à la loi de Gay-Lussac et à la loi de Mariotte. D'autre part, la chaleur spécifique à pression constante de tous les gaz simples, pris sous le même volume, est la même, d'après la loi de Dulong et

Petit; d'où il résulte que la chaleur spécifique sous pression constante, diminuée du rapport du travail extérieur à l'équivalent mécanique, c'est-à-dire la chaleur spécifique à volume constant, a la même valeur pour tous les gaz simples. Le rapport des deux chaleurs spécifiques est dès lors le même pour tous les gaz simples, sa valeur numérique étant sensiblement égale à $\frac{6,8}{6,8 - 1,94} = 1,40$. Or ce rapport théorique est identique avec celui qui résulte des déterminations les plus récentes de la vitesse du son dans l'air.

Il ne saurait donc exister un gaz simple, *obéissant aux lois connues*, qui possède un rapport différent, tel que 1,67 pour ses deux chaleurs spécifiques; car on se trouverait dans cette alternative :

Ou bien le gaz donne lieu, en se dilatant sous pression constante, à un travail extérieur plus grand que celui des autres gaz : dans le rapport de 0,67 à 0,40, c'est-à-dire qu'il possède un coefficient de dilatation beaucoup plus grand que tous les autres gaz; et par suite qu'il ne se conforme pas aux lois chimiques sur la proportionnalité entre les densités des gaz et leurs équivalents ou poids atomiques;

Ou bien le gaz présente une chaleur spécifique, tant à pression constante qu'à volume constant, différente de celle des autres gaz simples, et qui n'obéit pas à la loi fondamentale de Dulong et Petit.

La première alternative est contraire à l'expérience, en ce qui touche le mercure, dont la densité gazeuse, déterminée à plusieurs reprises et à des températures fort différentes, a été trouvée constante et égale à 100 fois celle de l'hydrogène, conformément à la théorie.

Quant à l'autre alternative, elle est contraire, je le répète, à une loi fondamentale admise jusqu'ici de tous les physiciens et de tous les chimistes, et que la plupart de

ceux-ci regardent comme une règle absolue pour la détermination des chaleurs spécifiques. Il faudrait, pour l'ébranler, des preuves plus directes et plus solides que les calculs fondés sur la vitesse du son dans la vapeur de mercure saturée, cette vapeur étant envisagée dans les calculs comme un gaz parfait.

Aussi me paraît-il plus probable de regarder la chaleur spécifique du mercure, à l'état de vapeur saturée, ou presque saturée, comme variable avec la température et comme fort différente de la valeur constante qu'elle acquerrait sans doute à une température plus élevée de 200 ou 300 degrés. Quoi qu'il en soit, la question réclame de nouvelles expériences, et je ne prétends pas la décider d'une manière absolue; mais il me suffit d'avoir montré que la variabilité du rapport des deux chaleurs spécifiques et l'accroissement de ce rapport en sens inverse de la température sont des conséquences possibles de la variabilité observée des chaleurs spécifiques elles-mêmes.

3. Il existe bien des faits dans la Science qui montrent avec quelles réserves il convient de procéder dans l'application des théories thermodynamiques aux chaleurs spécifiques des gaz et des vapeurs. Je citerai, par exemple, les chaleurs spécifiques des vapeurs des chlorures de phosphore, d'arsenic, de silicium, de titane, d'étain, d'après M. Regnault, lesquelles surpassent, dans des limites qui s'élèvent, pour certaines vapeurs, presque du simple au double, les chiffres déduits par la théorie de M. Clausius du nombre de leurs atomes.

Je citerai encore la valeur des chaleurs spécifiques du chlore et du brome gazeux, d'après M. Regnault, laquelle surpasse d'un quart environ celle des gaz réputés parfaits, tels que l'hydrogène ou l'azote.

Ces faits, je le répète, montrent que la connaissance physique des chaleurs spécifiques des gaz est encore trop peu avancée pour permettre d'y appliquer une théorie ma-

thématique générale; ils frappent de suspicion en particulier les théories qui supposent les deux chaleurs spécifiques indépendantes de la température et douées de valeurs identiques pour tous les gaz réels, pris dans l'état où nous les connaissons. Au lieu de conclure que le gaz mercuriel (à l'état de vapeur saturée) est formé, soit de points matériels, soit d'atomes étendus, continus et cependant indivisibles et doués d'une résistance absolue à toute déformation, ce qui me semble une pure abstraction mathématique, peut-être vaudrait-il mieux poursuivre l'examen expérimental des faits que je viens de rappeler, et dont la théorie actuelle ne rend pas compte : cet examen conduira sans doute à une conception plus compréhensive de l'action de la chaleur sur le gaz.

4. Un gaz formé de points matériels, ou d'atomes incapables de mouvements intra-moléculaires, devrait jouir de propriétés tout à fait exceptionnelles. En effet, les dimensions absolues des molécules des gaz n'exercent pas seulement leur influence sur le rapport des chaleurs spécifiques de ces gaz; mais elles interviennent dans la plupart des propriétés physiques des corps liquides ou solides, qui résultent de la condensation des gaz. Si donc les molécules du mercure gazeux étaient assimilables à des points matériels, tandis que les molécules des autres gaz offriraient des dimensions notables, il semble que les propriétés d'un tel gaz, formé de points matériels, devraient, je le répète, différer beaucoup de celles des autres gaz.

Par exemple, un gaz formé de points matériels ne devrait pas fournir de raies par l'analyse spectrale, la formation des raies paraissant dépendre surtout des vibrations intramoléculaires. Or on sait que le gaz mercuriel fournit des raies comparables à celles des autres métaux.

De même, le liquide et le solide qui résultent de la condensation de la vapeur du mercure devraient offrir des propriétés très-différentes de celle des liquides et des

solides qui résultent de la condensation des autres gaz, de celle du potassium ou de l'iode gazeux par exemple, ou bien encore de celle de l'eau gazeuse : tous gaz dont la théorie atomique assimile la constitution moléculaire à celle de l'hydrogène ou de l'azote.

Précisons cette relation par des chiffres : 1 gramme de mercure solide à — 40 degrés, étant changé en gaz à 360 degrés sous la pression atmosphérique, prend un volume 3600 fois aussi grand; tandis que 1 gramme d'eau solide, changée aussi en gaz à 400 degrés, prend un volume 2900 fois aussi grand. L'accroissement de la distance moyenne des centres de gravité des molécules est donc à peu près le même dans le mercure et dans l'eau, lors du passage de l'état solide à l'état gazeux, pour un même intervalle de température, les distances moyennes devenant 14 fois aussi grandes pour l'eau, et 15 fois seulement aussi grandes pour le mercure. Pour l'iode gazeux à 400 degrés, les distances moyennes des centres de gravité des molécules sont à peu près 11 fois aussi grandes que pour l'iode solide.

Observons maintenant que les propriétés des corps solides sont telles qu'elles établissent l'intervention de certaines actions réciproques entre les molécules. La cohésion, l'aptitude à cristalliser et les autres propriétés du mercure solide ne sont pas tellement différentes de celles du potassium, de l'iode ou de l'eau solide, que l'on soit autorisé à admettre entre les molécules du mercure des actions réciproques infiniment plus faibles que dans l'iode ou l'eau solide. Or, si les actions réciproques des molécules de tous les corps sont du même ordre dans l'état solide, il est difficile de concevoir qu'à des distances 10 à 15 fois aussi grandes seulement ces actions soient tellement modifiées qu'elles puissent demeurer notables dans la plupart des gaz, tandis qu'elles deviendraient insensibles dans la vapeur de mercure.

Mais je ne veux pas insister plus qu'il ne convient sur cet ordre de considérations.

5. Un mot maintenant sur le point de vue chimique : il dérive de la conception d'Avogadro, d'après laquelle tous les gaz, simples ou composés, seraient formés du même nombre de molécules sous le même volume. Les poids de ces molécules seraient proportionnels aux poids atomiques. Cette conception a été celle de la Chimie atomique, jusqu'à ces vingt dernières années. Mais, il y a quinze à vingt ans, les savants adeptes de cette théorie crurent lever toutes les difficultés qui en avaient empêché jusque-là l'adoption, en déterminant les poids atomiques des corps simples d'après leurs chaleurs spécifiques rapportées à l'état solide. Pour le mercure, en particulier, on obtient ainsi un poids atomique 200 fois aussi grand que celui de l'hydrogène. Or le poids du litre de vapeur de mercure est seulement 100 fois aussi considérable que celui de l'hydrogène; si donc il renfermait un nombre de molécules égal, il faudrait que la molécule du mercure pesât 100 fois autant; tandis que le poids atomique adopté plus haut indiquerait un poids moléculaire du mercure 200 fois aussi grand que celui de l'hydrogène. Pour expliquer cette anomalie, on a dit que la molécule libre du mercure est formée d'un atome chimique; tandis que, d'autre part, l'explication des phénomènes de la combinaison chimique conduirait à admettre que la molécule libre de l'hydrogène et des autres éléments serait formée de deux atomes. En d'autres termes, le nombre des molécules serait le même dans l'hydrogène et dans le gaz mercuriel; mais le nombre des masses définies comme unités chimiques, c'est-à-dire le nombre des masses atomiques contenues dans 1 litre de gaz mercuriel, serait précisément la moitié du nombre des masses atomiques contenues dans 1 litre d'hydrogène ou d'un autre gaz, ces dernières étant assemblées deux à deux.

J'ai discuté ailleurs ([1]) d'une manière plus approfondie la valeur de ces conceptions : pour le moment, il suffira d'observer qu'elles nous font connaître seulement des rapports, sans fournir aucune lumière sur la grandeur absolue ou sur la constitution intime des masses atomiques elles-mêmes. Chacune de celles-ci pourrait être formée par l'agrégation d'une multitude de particules plus petites, sans que les théories chimiques en éprouvassent aucune modification.

Il y a plus : la conception d'une matière unique et fondamentale, dont les états d'agrégation multiples constitueraient les corps simples que nous connaissons, avec leurs propriétés spécifiques, conception à laquelle se rallient d'excellents esprits, semble impliquer que les masses atomiques de nos éléments, celle du mercure en particulier, dont le poids (100 ou 200) est si élevé, sont fort éloignées de l'état d'atomes véritables.

On voit par là que l'hypothèse d'une telle matière mono-atomique au sens absolu n'a rien de commun que le nom avec les conceptions des chimistes, qui raisonnent seulement sur les rapports de poids des molécules qui se combinent ou se substituent, leur atome étant défini par la valeur minima de ces rapports. Elle exigerait, à mon avis, de bien autres preuves que la mesure de la vitesse du son dans une vapeur pour être admise. La notion même d'un atome indivisible et cependant étendu et continu, aussi bien que celle d'un atome doué de masse et cependant réduit à un point matériel, semble contradictoire en soi, comme bien des philosophes n'ont cessé de le penser, depuis le temps des Grecs et de Boscowich, premiers promoteurs de ces hypothèses.

([1]) *La Synthèse chimique*, p. 154, chez Germer-Baillière; 1876.

MÉMOIRE SUR L'EXISTENCE, LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES, ET LA COMPOSITION CHIMIQUE DU MICROCLINE, NOUVELLE ESPÈCE DE FELDSPATH TRICLINIQUE A BASE DE POTASSE, SUIVI DE REMARQUES SUR L'EXAMEN MICROSCOPIQUE DE L'ORTHOSE ET DES DIVERS FELDSPATHS TRICLINIQUES;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

On sait que Breithaupt, ayant mesuré un angle de 90°22′ entre les deux clivages principaux du feldspath, à reflets chatoyants bleuâtres, qui constitue le principal élément de la *syénite zirconienne* de Fredrikswärn et de Laurvig en Norwége, l'avait séparé de l'orthose sous le nom de *microcline*.

A ce premier individu d'une nouvelle espèce de feldspath triclinique étaient venus se joindre plus tard le feldspath de quelques syénites du Plauen' schen Grund, près Dresde, le feldspath laminaire verdâtre de Bodenmais en Bavière, celui de la *miascite* de Miask, un feldspath d'Arendal, un feldspath de Kangerdluarsuk au Groënland, quelques feldspaths de Silésie, etc., comprenant des variétés uniquement potassiques et des variétés sodico-potassiques.

Or, j'ai fait voir depuis plusieurs années que le feldspath opalisant de la syénite zirconienne de Fredrikswärn, et le feldspath verdâtre associé à l'oligoclase et à la pyrrhotine de Bodenmais, sont des orthoses parfaitement caractérisés par l'orientation des bissectrices de leurs axes optiques et du plan qui les renferme. Mais, en faisant une revue d'autres échantillons regardés généralement comme *orthoses* et choisis surtout parmi ceux qui se laissent plus ou moins

nettement cliver suivant une face latérale de leur prisme primitif, quelquefois même suivant les deux faces de ce prisme, j'ai reconnu qu'on devait en réalité les rapporter à un prisme doublement oblique dans lequel l'angle des deux clivages principaux p et g^1 est très-voisin de 90 degrés.

Comme on le verra plus loin, cette conclusion s'appuie surtout sur l'observation de certains caractères optiques biréfringents, *uniquement* compatibles avec une forme triclinique.

Que l'on prenne, en effet, une lame clivée parallèlement à la base d'un des échantillons dont je viens de parler, et qu'après l'avoir suffisamment amincie, on l'examine sous un microscope grossissant cinquante fois, par exemple, entre deux prismes de Nicol dont les sections principales sont croisées à angle droit; on voit alors que la direction suivant laquelle a lieu l'extinction *maximum* fait un angle d'environ 15°27′ avec l'arête pg^1, au lieu de lui être parallèle, comme dans l'orthose. En même temps, on remarque que la structure de la lame n'est, pour ainsi dire, jamais homogène et que, *le plus souvent*, elle offre un aspect *quadrillé*. Cet aspect est dû à l'entre-croisement de nombreuses bandelettes plus ou moins étroites, hémitropes ou non hémitropes ([1]), les unes parallèles au clivage g^1,

([1]) Lorsqu'on opère sur une plaque de microcline contenant des bandelettes suffisamment larges, divisées en deux séries parallèles à g^1 et hémitropes les unes par rapport aux autres, il est facile de mesurer, à l'aide de divisions tracées sur le contour circulaire de la platine mobile du microscope, l'inclinaison des plans d'extinction *maxima* de deux bandes voisines, et cette inclinaison est précisément le double de l'angle que le plan d'extinction de chaque lame fait avec l'arête pg^1. Mais, lorsqu'il n'existe pas de bandelettes hémitropes, ou que ces bandelettes sont trop étroites pour produire une extinction bien tranchée de la lumière polarisée, le mieux est d'avoir recours à une macle artificielle composée de deux lames parallèles à p et assemblées, en se contrariant, suivant des faces g^1, naturelles ou clivées, le plus unies possible.

les autres traçant sur p des lignes généralement perpendiculaires à l'arête pg^1 ou faisant avec elle un angle de 92 à 93 degrés. Il est également facile de reconnaître qu'au milieu des bandelettes, où l'extinction *maximum* se fait à 15 ou 16 degrés de l'arête pg^1, il s'en trouve parfois quelques-unes qui éteignent la lumière polarisée parallèlement à cette arête, et que la masse quadrillée est très-souvent pénétrée par des inclusions figurant des filons transversaux étroits, à contours irréguliers, dont le plan d'extinction *maximum* fait avec les bandes verticales un angle très-aigu de 3 à 4 degrés. Au lieu de quadrilles rectangulaires ou presque rectangulaires, certaines variétés offrent une masse à structure irrégulièrement déchirée ou plus ou moins régulièrement guillochée, dans laquelle on distingue facilement, à l'aide de leur extinction, des plages généralement hémitropes de microcline, d'autres plages assez rares d'orthose et des inclusions composées elles-mêmes de deux séries de bandelettes hémitropes, de largeurs très-variables. Ces phénomènes annoncent donc un mélange physique d'au moins trois feldspaths, dont deux se présentent en général sous la forme de bandelettes exactement parallèles ou sensiblement perpendiculaires à g^1, et quelquefois sous celle de plages plus ou moins irrégulières, les unes *tricliniques*, constituant le microcline, les autres *clinorhombiques*, appartenant à l'orthose; le troisième, ayant l'apparence de filons irréguliers, ne peut se rapporter qu'à l'albite, comme il sera prouvé plus loin. Les *fig.* 7 et 8, dont la première représente la structure, à travers une lame basique très-mince, d'un microcline rouge de chair des environs d'Arendal, et la seconde celle d'un microcline d'un vert clair, de Mineral Hill en Pennsylvanie, montrent, d'une manière très-nette, de larges filons d'albite, bifurqués à l'une de leurs extrémités, et enchâssés dans le mélange de microcline et d'orthose.

La proportion relative des trois éléments ordinairement

Fig. 7.



associés est excessivement variable, comme j'ai pu m'en

Fig. 8.



assurer sur les soixante-dix échantillons de diverses provenances que j'ai eu l'occasion d'examiner jusqu'à ce jour.

L'orthose paraît en général assez rare, tandis que l'albite, beaucoup plus répandue, occupe quelquefois près du quart de la surface totale, comme on le voit sur les *fig.* 7 et 8.

C'est principalement sur les cristaux et sur les masses laminaires d'*amazonite* (pierre des amazones, Amazonstein), d'un vert plus ou moins pur, que ces variations peuvent être le plus facilement constatées.

Des plaques très-minces, taillées parallèlement au clivage basique, sur des échantillons de divers points des monts Ilmen et de l'Oural, de la mine d'Utte en Suède, de la côte du Labrador, du comté Delaware en Pennsylvanie, des mines d'or de Pike's Peak, État de Colorado, de Sungangarsoak ou Sungansarsuk au Groënland, m'ont offert, dans la lumière polarisée, tantôt l'apparence d'une toile métallique à tissu plus ou moins fin et régulier, telle que la représentent les *fig.* 2 (masse laminaire d'amazonite de l'Oural),

Fig. 2.



fig. 4 (beaux cristaux de Pike's Peak, Colorado),

Fig. 4.



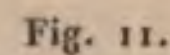
fig. 5 (cristal d'un vert tendre et transparent à l'extérieur, blanchâtre et opaque à l'intérieur, de Lipowaia dans l'Oural);

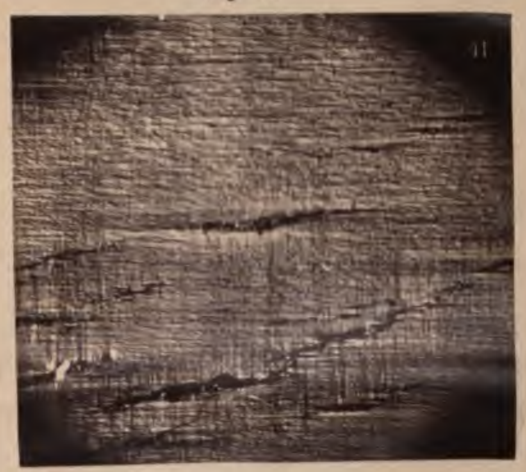
Fig. 5.



tantôt celle d'un tissu plissé, composé de longues bandelettes horizontales très-prédominantes, que recoupent de

petites bandelettes verticales, courtes et très-étroites, comme le montre la *fig.* 11, fournie par une lame excessivement mince, tirée d'un cristal imparfait, d'un vert sale, de Sungangarsoak au Groënland; tantôt enfin, mais très-rarement, celle d'une masse presque homogène


Fig. 11.



de microcline, mouchetée par de petites taches d'albite ou d'orthose.

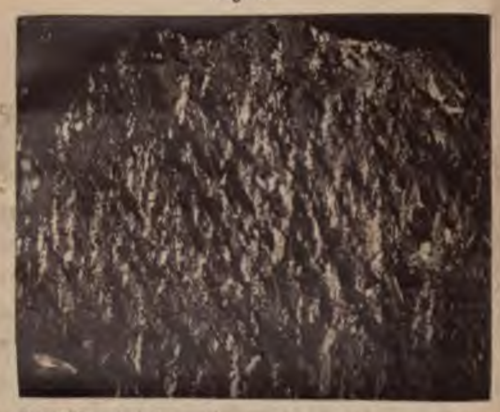
Des phénomènes semblables ou analogues se rencontrent dans la *chesterlite* blanche de Pennsylvanie; dans un microcline blanc d'Everett, Massachusetts, à structure plissée et à petites inclusions assez rares d'albite; dans divers feldspaths rouges, roses, blancs ou grisâtres des environs d'Arendal en Norwége, *fig.* 7; d'Australie (?), *fig.* 12; du Groënland, *fig.* 3 (masse laminaire blanche, enchâssée dans un gros cristal d'Arfvedsonite, où les bandes hémitropes de microcline sont disposées en forme de V à branches ondulées); de Kangerdluarsuk au Groënland (structure déchirée, avec inclusions d'orthose et d'albite à larges bandelettes hémitropes parallèles à g^1); de Di-

nard, près Saint-Malo en Bretagne; de la vallée de Lesponne, Hautes-Pyrénées [1]; de Born, en Wermland

Fig. 12.



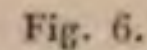
Fig. 3.



(masse cristalline grise, à grandes lames, intimement

[1] Une sorte de gneiss à grands traits, de cette localité, qui m'a été remis dans l'automne de 1875 par M. le pasteur Frossard, président de la Société Ramond, se compose de grandes lames de mica brun et de masses la-

soudée à un pyroxène d'un gris verdâtre, formant un noyau à structure lamello-fibreuse, difficilement clivable suivant les faces $mg^1\ h^1$ et peu fusible au chalumeau); dans le feldspath aventuriné d'un vert clair, pénétré de lamelles rouges d'oligiste, ayant la forme d'hexagones ou de rhombes, de Mineral Hill en Pennsylvanie, *fig*. 6,


Fig. 6.



et dans celui de l'île Sedlovatoi (1), près Arkangel,

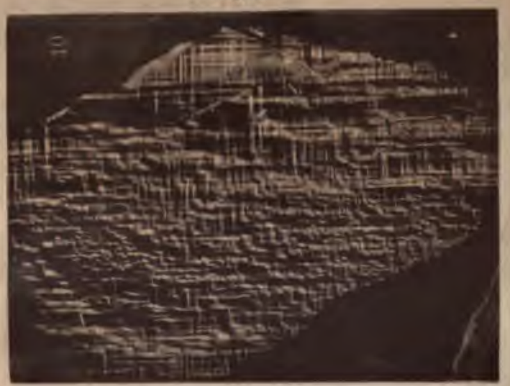
---

minaires d'oligoclase blanc, dans lesquelles sont enclavés des fragments cristallins d'un *microcline* gris bleuâtre. Ce microcline offre un clivage facile suivant la base et deux autres difficiles, suivant g^1 et suivant une face faisant avec la base un angle de 111 à 112 degrés. Des lames très-minces, parallèles au clivage basique, accusent une structure quadrillée bien marquée; mais l'aspect extérieur de la substance rappelle la sodalite bleuâtre du Groënland.

(1) Ces deux derniers feldspaths, fournissant pour l'inclinaison de leurs clivages p et g^1 un angle à peine différent de 90 degrés, avaient été regardés comme de l'orthose aventuriné dans mes *Nouvelles recherches sur les propriétés optiques des cristaux*, insérées en 1867 au tome XVIII des *Mémoires présentés par divers savants à l'Institut*. J'avais même cru remarquer qu'une élévation de température diminuait l'écartement des axes optiques du feldspath de Mineral Hill, autour de leur bissectrice aiguë; mais les nouvelles expériences, rapportées plus loin, p. 451, et faites sur des plaques de l'amazonite de Mursinsk et du microcline de Sungangarsoak, beaucoup plus transparentes que celles de Mineral Hill, ne confirment pas cette influence de la température.

fig. 10; dans des masses laminaires grisâtres de Silböle,

Fig. 10.



en Finlande; dans les grains parallélipipédiques d'un rouge de chair, maclés suivant la loi des cristaux de Carlsbad et qui, par leur grosseur et leur abondance, donnent au beau granite d'Égypte une couleur vive et agréable très-recherchée dans l'antiquité ([1]); dans le microcline rosé du beau granite *graphique* de l'Oural (structure quadrillée et nombreux filons d'albite visibles à travers des lames basiques très-minces); dans des masses laminaires d'un gris rosé, de l'île d'Ichaboe, côte S.-O. d'Afrique (des plaques excessivement amincies parallèlement à la base, montrent une structure quadrillée où les bandelettes verticales de microcline sont très-prédominantes et disposées en deux séries hémi-

([1]) Le granite rouge dont il est ici question a été fréquemment employé par les anciens en colonnes dont on trouve de nombreux exemples à Rome. Outre les cristaux imparfaits de microcline qui lui impriment leur couleur, parce qu'ils atteignent souvent 1 ½ à 2 centimètres en tous sens, ce granite contient des grains cristallins, plus petits, d'un *oligoclase* gris verdâtre, intimement soudé au microcline et l'entourant quelquefois, comme dans les *rapakivis* de Finlande, du quartz légèrement grisâtre et *du mica noir* en petites lamelles un peu contournées.

tropes de largeurs différentes, mais toujours très-petites, tandis que les bandelettes horizontales courtes et étroites qui les recoupent appartiennent en partie à l'orthose, avec de rares inclusions d'albite); dans des cristaux imparfaits, faiblement transparents, de Helgeran, près Langesund-fjord en Norwége (pâte à structure déchirée, offrant des plages hémitropes séparées les unes des autres par de nombreuses inclusions d'albite à bandelettes verticales également hémitropes); dans des masses laminaires blanches, à clivage basique finement strié parallèlement à son intersection avec g^1, des *Dixon's Quarries*, comté de Newcastle en Delaware; dans une masse laminaire rosée de Finlande et dans une masse grisâtre d'Utö en Suède (collection de l'École des Mines); dans des masses d'un gris rosé d'Ytterby en Suède, de Trincomalee, île de Ceylan, et des environs de Rio Janeiro (collection du British Museum); dans une masse rouge, faiblement transparente, d'Oak Creek, État de Colorado; dans les cristaux blancs, translucides, de Baveno, et dans un beau cristal d'un jaune brun, de Schwarzbach, près Hirschberg en Silésie, offrant la macle habituelle aux échantillons de Baveno. (Des lames excessivement minces, parallèles à la base de ce dernier cristal et de ceux de Baveno, possèdent exactement la même structure; elles paraissent composées d'une pâte d'orthose grisâtre, au milieu de laquelle sont disséminées de petites inclusions d'albite et de longues bandes de microcline transparent, disposées en deux séries hémitropes l'une par rapport à l'autre et se croisant sous des angles de 115° à 116°, de manière à dessiner deux, trois, ou quatre côtés de parallélogrammes dont la petite diagonale serait parallèle à l'arête pg^1).

Le microcline le plus pur connu jusqu'ici, celui qui n'offre aucune trace d'albite ou d'orthose, a été rencontré en masses laminaires d'un blanc verdâtre, transparentes au centre, un peu opaques à la surface, renfermant des cris-

taux d'ægirine de diverses grosseurs, récemment analysés par M. Lawr. Smith, et provenant de Magnet Cove, Arkansas. Il se compose de plages hémitropes s'enchevêtrant les unes dans les autres, et offrant une structure assez régulièrement guillochée.

De petites masses laminaires d'un gris rosé, de Nœskilen, près Arendal, paraissent au contraire ne renfermer qu'un minimum de microcline. Elles montrent, en effet, à travers des lames très-minces parallèles au clivage basique, quelques inclusions quadrillées, disséminées au milieu d'une masse d'orthose prédominant, et des plages d'albite à bandelettes verticales hémitropes qui ne sont recoupées par aucune lamelle horizontale.

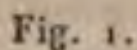
Cette structure par bandelettes hémitropes *non quadrillées* est d'ailleurs un des caractères distinctifs les plus constants que présentent les inclusions d'albite, si fréquentes dans la plupart des variétés de microcline et d'orthose.

Quoique, dans tous les feldspaths que je viens de citer, les deux clivages principaux p et g^1 se coupent sous un angle qui diffère à peine de 16 minutes de l'angle droit [1], il semble qu'on devrait rencontrer, sur les bases naturelles ou clivées de la plupart d'entre eux, des sillons parallèles à l'arête pg^1, beaucoup moins prononcés, il est vrai, que dans les autres feldspaths tricliniques, mais résultant aussi de l'accolement régulier d'une multitude de lamelles hémitropes. Or, rien n'est plus rare que l'existence de ces sillons, et je n'en ai observé que sur les beaux cristaux verts de Pike's Peak, sur trois ou quatre échantillons d'amazonite, en

---

(1) En opérant de préférence sur des fragments d'amazonite de l'Oural, clivés le plus nettement possible, j'ai trouvé $pg^1 = 90° 16'$ comme moyenne d'un grand nombre de mesures oscillant entre $90° 10'$ et $90° 40'$, par suite des inégalités habituelles aux surfaces produites par le clivage g^1. *Breithaupt* avait admis $90° 14'$ pour l'amazonite.

cristaux ou en masses laminaires de l'Oural, et sur les masses laminaires blanches des Dixon's Quarries, citées plus haut. Une petite masse de l'Oural, à sillons bien marqués, montre à travers des lames basiques très-minces la structure représentée par la *fig.* 1 (¹), et remarquable par la largeur de ses bandes verticales hémitropes.


Fig. 1.



Le mélange d'orthose et de microcline se trahit encore moins que les bandelettes hémitropes de microcline sur les surfaces naturelles du clivage basique, parce que, entre les bases des lamelles excessivement minces des deux feldspaths juxtaposés par leurs plans g^1, il n'existe que des angles rentrants à peine appréciables, et qui se confondent avec les inégalités propres à ces surfaces. La présence de l'albite est au contraire indiquée le plus souvent, sur

(¹) Toutes les figures ci-dessus sont des reproductions très-exactes, par le procédé photoglyptique Goupil, de clichés photographiques que M. Cornu a bien voulu me préparer à l'École Polytechnique, sur des lames excessivement minces soumises, entre deux *Nicols* croisés, à un microscope grossissant 17 à 18 fois et éclairé soit par de la lumière électrique, soit par de la lumière Drummond.

les surfaces p, par des espèces de coins étroits et très-effilés, offrant un miroitement particulier dans une direction transversale qui fait avec g^1 un angle à peu près constant de 92 à 95 degrés. Ce miroitement est dû à des stries très-fines qui sillonnent ordinairement la base de l'albite, parallèlement à son arête pg^1, laquelle se confond, sauf dans quelques cas exceptionnels et très-rares, avec celle du microcline. Quant au clivage g^1 des deux espèces, il se trouve en général exactement sur le même plan. Les inclusions d'albite, comme je l'ai déjà dit précédemment, et comme le montrent si bien les *fig.* 7 et 8 (p. 436), se manifestent, à travers les lames minces travaillées parallèlement à la base, sous forme de filons plus ou moins réguliers pénétrant dans la masse quadrillée de microcline. Leur nature se reconnaît facilement, lorsqu'elles sont composées de bandelettes verticales hémitropes, assez larges pour amener la lumière polarisée à l'extinction *maximum* dans deux directions situées symétriquement à droite et à gauche du plan d'assemblage de ces bandelettes, et faisant entre elles un angle de 7 à 8 degrés; mais, lorsque les bandelettes sont excessivement étroites ou manquent complétement, l'extinction peut paraître aussi complète que possible à 1, 2, 3 ou 4 degrés au plus de l'arête pg^1, suivant le degré de transparence des plaques, et il devient souvent très-difficile de distinguer l'albite de l'orthose.

Heureusement que cette difficulté peut être levée, à l'aide de plaques très-amincies parallèlement à g^1, dans lesquelles, comme on le voit sur la *fig.* 9, les inclusions d'albite forment des bandes plus ou moins larges ou des coins alignés à peu près parallèlement à l'arête g^1m.

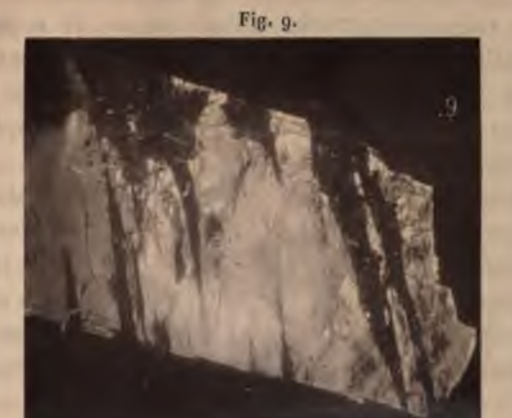
En effet, à travers ces plaques, la direction où se prod[uit] l'extinction *maximum* de l'albite (¹) fait avec l'arête

(¹) Comme on le verra plus loin, dans toutes les variétés d'albite

un angle de 18 à 20 degrés, tandis que cet angle ne varie guère que de 4 à 7 degrés pour le microcline.

Quant aux bandelettes d'orthose associées à celles de

Fig. 9.



microcline, leur extinction éprouve son *maximum* parallèlement à l'arête pg^1, sur toutes les lames basiques des microclines régulièrement constitués. Parmi les soixante-dix échantillons que j'ai examinés, je n'ai rencontré que trois exemples d'une anomalie qui consiste en ce que les parties qu'on ne peut rapporter qu'à de l'orthose paraissent avoir une extinction passablement nette à 4 ou 5 degrés du clivage g^1. Deux de ces exemples ont été fournis par deux cristaux de Lipowaia, Oural, transparents et d'un vert clair à l'extérieur, blancs et presque opaques à l'intérieur, qui paraissent composés, à travers des plaques très-minces parallèles à leur base, de filets horizontaux et verticaux tellement étroits et serrés (*voir* la *fig.* 5, pag. 438) que l'extinction soit des filets, soit de la masse entière, avec

---

mises à mon examen, l'extinction *maximum* a lieu suivant deux directions qui coupent l'arête pg^1, l'une sous un angle de 3 à 4 degrés, à travers p, l'autre sous un angle de 16 à 20 degrés, à travers g^1.

[redacted]

les inclusions qu'elle renferme, est très-imparfaite et difficile à établir; le troisième exemple s'est présenté sur un feldspath laminaire rose, de Broye, vallée de Marmagne, Saône-et-Loire, où le microcline est disposé en larges plages à rides transversales, pénétrées par de nombreux filons d'albite à bandelettes hémitropes et paraissant contenir des mélanges irréguliers d'orthose. (Comme on le verra plus loin, l'analyse du feldspath de Broye n'a fourni à M. Damour que 2 pour 100 de soude).

A travers g^1, l'orthose prend, sur un grand nombre d'échantillons, l'apparence de bandelettes très-étroites, plus claires que la masse de microcline, ou de simples froncements qui, au lieu d'être parallèles à l'arête $g^1 m$, comme les inclusions d'albite, lui sont en général inclinées de 16 à 18 degrés, et, par suite, font avec l'arête $g^1 p$ un angle de 100 à 98 degrés, en admettant que l'angle plan compris entre les arêtes $g^1 m$ et $g^1 p$ soit d'environ 116 degrés. C'est surtout à l'aide de la position intermédiaire que le plan de leur extinction *maximum* occupe, entre celui du microcline et celui de l'albite, que les bandelettes dont il vient d'être question ([1]) se distinguent des deux feldspaths tricliniques auxquels elles sont très-souvent associées. Ainsi, sur douze échantillons d'amazonite de l'Oural, de la mine d'Utte en Suède et du Groënland, et sur sept échantillons de microcline blanchâtre ou rosé des États-Unis, de Kangerdluarsuk au Groënland, d'Australie (?), du Brésil, des Hautes-Pyrénées, j'ai trouvé que l'extinction des bandelettes *supposées orthose* avait lieu en moyenne, à 5 ou 6 degrés de celle du microcline, à 7 ou 8 degrés de celle de l'albite et à 11 ou 12 degrés de l'arête $g^1 p$.

Cet orthose semblerait donc être optiquement différent

([1]) J'ai observé des fentes ou des bandelettes analogues, inclinées de 107 à 109 degrés sur l'arète pg^1, à travers des lames g^1 très-minces de l'orthose verdâtre, associé à la pyrrhotine et à l'oligoclase de Bodenmais.

de l'adulaire et du sanidine, mais il se rapprocherait beaucoup de celui qui constitue le principal élément de la syénite zirconienne de Fredrikswärn en Norwége. De nouvelles mesures m'ont en effet montré que, dans ce dernier feldspath, le plan des axes optiques fait avec la base un angle qui peut atteindre 12 degrés (j'avais indiqué 10°25′ dans mon *Manuel de Minéralogie* (1er vol., p. 341).

On conçoit sans peine que l'existence des lamelles hémitropes et des mélanges physiques de microcline, d'albite et d'orthose, qui viennent d'être décrits, apporte à la manifestation régulière des propriétés optiques biréfringentes, et surtout à celle des anneaux colorés, un trouble d'autant plus grand que la structure du feldspath est plus complexe. Ces propriétés possèdent d'ailleurs une certaine analogie, en même temps que des différences très-tranchées, avec celles de l'orthose.

Ainsi, en examinant dans l'air ou dans l'huile, au microscope polarisant, des plaques minces parallèles au clivage g^1 d'un microcline suffisamment homogène, on voit que le plan des axes optiques n'est que faiblement oblique à ce clivage (ces deux plans s'inclinent l'un sur l'autre de 82 à 83 degrés environ), et que sa trace sur g^1 coupe l'arête obtuse $g^1 p$ sous un angle de 5 à 6 degrés, en s'inclinant d'*avant en arrière,* comme dans l'orthose et dans l'albite. La bissectrice *obtuse* est positive; mais, au lieu d'être perpendiculaire à g^1 comme celle de l'orthose, elle fait avec la normale à ce plan un angle d'à peu près 15°26′.

En opérant dans l'huile, on peut, en général, amener successivement dans le champ du microscope l'hyperbole qui correspond à chacun des axes optiques. On trouve alors que l'une des hyperboles traverse des anneaux très-dilatés, et qu'elle est située en moyenne à 36°8′ de la normale à la plaque, tandis que l'autre traverse des anneaux très-étroits et s'écarte de cette normale d'environ 67 degrés, pour les rayons rouges. La première hyperbole qui, seule, est visible

dans l'air, y ferait avec la normale un angle de 59°40′. Ces angles n'ont guère varié que de 3 à 4 degrés dans tous les échantillons homogènes que j'ai examinés ; il semble donc que les axes optiques du microcline possèdent un écartement plus constant que ceux de l'orthose. A 45 degrés du plan de polarisation, leur dispersion ordinaire est assez faible, et les bordures des hyperboles indiquent $\rho < \nu$, comme dans l'orthose. Parallèlement ou perpendiculairement au plan de polarisation, ils manifestent une dispersion *tournante* notable.

A mesure que les inclusions étrangères intercalées dans le microcline deviennent plus abondantes, et surtout à mesure que leur disposition, ainsi que celle des plages du microcline lui-même, est moins régulière, l'observation des anneaux colorés devient plus difficile et conduit à des résultats plus confus ([1]). Généralement, la prédominance de l'orthose tend à *augmenter*, et celle de l'albite à *diminuer* l'écartement des axes optiques du microcline, en rapprochant l'un de l'autre les angles qui séparent chacun d'eux de la normale à g^1. Cet écartement s'est élevé jusqu'à 119 degrés, dans une amazonite d'Utte en Suède, et jusqu'à 126 degrés dans le microcline rose, mélangé d'orthose à extinction anomale, de la vallée de Marmagne, dont il a été question p. 448, tandis qu'il est descendu à 96 degrés,

---

([1]) Des plaques bien transparentes, parallèles au clivage g^1 du microcline pur de Magnet-Cove, cité précédemment, p. 443, comme absolument dépourvu d'inclusions d'albite et d'orthose, ne laissent voir dans l'huile, au microscope polarisant, que des anneaux brisés et des hyperboles déformées. Cette irrégularité des phénomènes optiques biréfringents ne permet d'obtenir, pour l'écartement des axes optiques, que des mesures tout à fait incertaines et essentiellement variables. Elle est analogue à celle qu'on observe dans certains échantillons d'oligoclase et de labradorite composés de lames hémitropes épaisses, et elle ne peut être attribuée ici qu'à l'enchevêtrement des petites plages, à extinction symétriquement dirigée à droite et à gauche d'un plan parallèle à g^1, qui produit la structure guillochée du microcline de Magnet-Cove.

sur un microcline gris de la vallée de Lesponne, Hautes-Pyrénées, et à 98 ou 99 degrés, sur plusieurs amazonites de l'Oural, sur un microcline rosé du Groënland (dens. = 2,57), et sur un microcline blanchâtre des Etats-Unis (dens. = 2,567).

Dans quelques variétés, notamment dans le microcline rouge de chair des environs d'Arendal, et dans quelques microclines aventurinés de Mineral Hill en Pennsylvanie, l'albite enclavée dans le microcline se présente à travers g^1 en filons plus larges que d'habitude (*voir* la *fig.* 9, p. 447). On peut alors distinguer, au microscope polarisant, les deux systèmes d'anneaux de l'albite, disposés presque symétriquement autour de la normale à la plaque, dans un plan dont la trace sur g^1 fait avec l'arête pg^1 un angle d'environ 20 degrés, tandis que ceux du microcline, fortement dissymétriques à cette normale, sont compris dans un plan qui coupe g^1 suivant une ligne inclinée de 5 à 7 degrés sur pg^1.

La chaleur paraît à peu près sans influence, *temporaire* ou *permanente*, sur l'écartement des axes optiques du microcline qui, par là, s'éloigne de l'orthose et se rapproche des autres feldspaths tricliniques. Des plaques minces, taillées parallèlement à g^1, sur une belle amazonite de Mursinsk, Oural (collection du Muséum), ont été placées dans l'étuve du microscope polarisant et chauffées à plusieurs reprises, de 20 à 180 degrés C.; l'hyperbole qui traverse le grand système d'anneaux, seul visible dans l'air, est toujours restée sensiblement stationnaire. D'autres plaques, clivées suivant g^1, sur un microcline d'un vert sale de Sungangarsoak au Groënland (*fig.* 11, p. 439), ont été chauffées au blanc par M. Damour qui en a fait l'analyse rapportée plus loin; une de leurs extrémités a été fondue en un verre transparent, sans aucune action sur la lumière polarisée; l'autre extrémité, séparée de la première par une zone grise, opaque, est devenue d'un blanc grisâtre, en

[redacted]

restant suffisamment transparente pour montrer que les deux axes optiques occupent à très-peu près, par rapport à la normale à la plaque, la même position qu'ils avaient dans la substance non calcinée ([1]).

Les cristaux de microcline sont assez rares, et la plus grande partie se rencontre parmi les amazonites. Ils ont en général l'apparence extérieure de cristaux *simples* ou maclés d'orthose, et les principales combinaisons de formes que j'y ai rencontrées sont : mtg^1pa^1 ; $mtg^1g^2\,{}^2gpa^1a^{\frac{1}{2}}$;

([1]) Il est bien difficile de comparer rigoureusement entre elles les positions que les axes optiques occupent par rapport à la normale, lorsqu'on opère sur plusieurs plaques extraites d'un échantillon de microcline, à l'aide du clivage g^1, ou même sur une seule plaque qui doit être soumise à la calcination après avoir été observée à l'état naturel. En effet, indépendamment de leur transparence souvent incomplète et du peu d'homogénéité de leurs diverses plages, ces plaques n'offrent qu'un parallélisme plus ou moins approximatif entre les surfaces toujours rugueuses de g^1 et celles que le travail du polissage doit leur substituer pour faciliter les observations. De plus, on ne peut jamais répondre qu'on retrouvera exactement, sur une plaque calcinée, la même plage qui avait été examinée avant sa calcination. Enfin, si le pointage de l'hyperbole du grand système d'anneaux visibles dans l'huile peut presque toujours se faire avec exactitude, celui de l'hyperbole du petit système est ordinairement incertain. Ces diverses raisons sont plus que suffisantes pour amener des variations souvent fort grandes dans les angles qu'il s'agit de mesurer. Quoi qu'il en soit, voici les résultats obtenus sur des plaques du microcline de Sungangarsoak, calcinées et non calcinées, en opérant dans l'huile avec un verre rouge :

Plaques I et II, calcinées au blanc et polies d'un seul côté, aussi parallèlement que possible à g^1.

		I.	II.
Angle avec la normale à g^1	de l'hyperb. du grand syst.	38° 4'	38° 52'
	de l'hyperb. du petit syst.	55° 48'?	61° 23'

Plaques III et IV, non calcinées, ayant leurs clivages g^1 à peine retouchés.

		III.	IV.
Angle avec la normale à g^1	de l'hyperb. du grand syst.	38° 10'	37° 0'
	de l'hyperb. du petit syst.	60° 50'	63° 30'

Dans ce microcline, l'écartement apparent des axes optiques dans l'huile paraît inférieur de 2 ou 3 degrés à celui de la plupart des amazonites (indice de l'huile, $n_r = 1,466$).

$mtg^1g^2\,{}^2gpa^1a^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$; $mtg^1g^2\,{}^2gpa^1a^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}c^{\frac{1}{2}}$; quelques-uns se composent de deux individus principaux, hémitropes autour d'un axe parallèle à l'arête verticale mt, et se pénétrant comme dans la macle de Carlsbad (grands cristaux d'un blanc grisâtre du val de Lesponne, Hautes-Pyrénées); d'autres offrent l'hémitropie autour d'un axe normal à la base, hémitropie assez rare et particulière à certains échantillons de l'île d'Elbe (amazonite de Pike's Peak); d'autres enfin, ayant l'apparence de prismes rectangulaires plus ou moins allongés, sont des macles dont le plan d'assemblage est très-voisin de la face $e^{\frac{1}{2}}$ (chesterlite; amazonite de Pike's Peak; cristaux d'un blanc rosé de Baveno et d'un jaune rougeâtre de Schwarzbach en Silésie). Leurs faces sont presque toujours ternes ou rugueuses; de plus, à l'exception des cristaux de *chesterlite*, presque tous ont des dimensions considérables, et il est à peu près impossible de se procurer leurs incidences avec quelque exactitude. Autant qu'on en peut juger, d'après un certain nombre de mesures, prises sur des surfaces de clivage, ces incidences doivent différer très-peu de celles de l'orthose. J'ai obtenu en moyenne :

Sur des amazonites.		Sur un microcline blanc, assez homogène, d'Everett, Massachusetts.	
mg^1 sur t....	= 60°58′	mg^1 adjac...	= 119°11′
pg^1 à droite..	= 90°16′	mt adjac...	= 118°31′
pm antér....	= 111°38′	pm antér...	= 111°17′
		pt antér....	= 112°17′

Le clivage qu'on obtient quelquefois suivant la face prismatique de droite t, ne fournit ordinairement que des surfaces assez imparfaitement réfléchissantes et, par suite, peu susceptibles de conduire à des mesures exactes; celui qui se produit parallèlement à la face de gauche m est plus

[redacted]

facile que le précédent, mais ses surfaces ont encore un éclat un peu gras.

Avec les résultats incomplets que nous possédons maintenant, il faut attendre, pour établir d'une manière définitive les données cristallographiques du microcline, qu'on en ait rencontré de petits cristaux à surfaces suffisamment unies et miroitantes. Quant à l'orientation du plan des axes optiques et de leurs bissectrices, elle ne peut également être donnée que d'une manière approximative.

En opérant par tâtonnements sur la belle *amazonite* de Mursinsk, citée plus haut, et en faisant faire successivement, par un opticien habile, les rectifications de taille indiquées par l'observation au microscope polarisant, j'ai obtenu un certain nombre de plaques passablement normales aux bissectrices *aiguë* et *obtuse*. Les mesures d'écartement des axes, prises dans l'huile, pour les rayons rouges, ont fourni :

Autour de la bissectrice *aiguë* négative; $\rho > \nu$, à 45 degrés du plan de polarisation.

Première plaque, légèrement oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 44^\circ 30' \text{ d'un côté,} \\ 43^\circ 24' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{a.r.} = 87^\circ 54'.$$

Deuxième plaque, un peu oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 44^\circ 26' \text{ d'un côté,} \\ 43^\circ 42' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{a.r.} = 88^\circ 8'.$$

Troisième plaque, un peu oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 44^\circ 2' \text{ d'un côté,} \\ 45^\circ 54' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{a.r.} = 89^\circ 56'.$$

Quatrième plaque, un peu oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 43^\circ 52' \text{ d'un côté,} \\ 45^\circ 2' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{a.r.} = 88^\circ 54'.$$

Dispersion *horizontale* notable, visible lorsque le plan des axes est parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation.

Autour de la bissectrice *obtuse* positive; $\rho < \nu$, à 45 degrés du plan de polarisation.

Première plaque, un peu oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 51^\circ 50' \text{ d'un côté,} \\ 51^\circ 40' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{o.r.} = 103^\circ 30'.$$

Deuxième plaque, assez oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 51^\circ 34' \text{ d'un côté,} \\ 52^\circ 20' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{o.r.} = 103^\circ 54'.$$

Troisième plaque, légèrement oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 50^\circ 48' \text{ d'un côté,} \\ 50^\circ 43' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

$$2H_{o.r.} = 101^\circ 31'.$$

Quatrième plaque, assez oblique au plan des axes.

$$H = \begin{cases} 51^\circ 13' \text{ d'un côté,} \\ 50^\circ 25' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$$

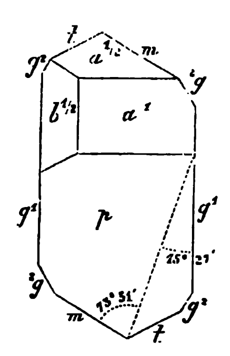
$$2H_{o.r.} = 101^\circ 38'.$$

Dispersion *tournante* notable, parallèlement ou perpendiculairement au plan de polarisation.

[redacted]

Dans chacune des plaques précédentes, les anneaux correspondant aux deux axes optiques offrent la même forme, le même arrangement de couleurs, et les mêmes dimensions, ce qui annonce l'absence de toute dispersion *inclinée*; seulement, la netteté de ces anneaux, celle des hyperboles qui les traversent, à 45 degrés du plan de polarisation, et l'écartement apparent des axes éprouvent des variations plus ou moins prononcées, dans les diverses plages d'une même plaque.

Une surface travaillée aussi normalement que possible à la bissectrice *obtuse* paraît faire des angles d'environ 98 à 99 degrés avec p, 78°36′ avec m, 162° 19′ avec g^1. Sa trace sur p coupe l'arête obtuse pg^1 sous un angle de 15° 27′ (moyenne de 74 observations), et l'arête pm sous un angle de 73°51′.



Une surface perpendiculaire à la précédente et à la bissectrice *aiguë* fait approximativement avec p un angle de 96 degrés.

En désignant par N la première et par S la seconde de ces surfaces, la trace du plan des axes optiques sur N fait avec l'intersection pN un angle d'environ 6 degrés, en s'inclinant d'avant en arrière, et sa trace sur S un angle d'environ 9 degrés avec l'intersection pS, en s'inclinant de droite à gauche.

Les cristaux et les masses laminaires de microcline ne se laissent le plus souvent cliver que suivant leur face prismatique de gauche *m*, et ce clivage donne lieu à des surfaces d'un éclat un peu gras, comme j'ai eu l'occasion de le rappeler précédemment, p. 453; cependant, le second clivage parallèle à la face de droite *t*, plus difficile à obtenir et d'un éclat plus gras que le premier, n'est pas excessivement rare. Je l'ai en effet observé sur un microcline laminaire blanc de Newcastle, comté Delaware (ancienne collection de la manufacture de Sèvres); sur le microcline rouge de chair des environs d'Arendal, exploité très en grand depuis douze ou quinze ans; sur un microcline blanchâtre, à structure passablement homogène, d'Everett, Massachusetts, qui renferme des lames de mica blanc entre ses plans de clivage *p*, *m*, *t*, et qui possède une densité remarquablement faible égale à 2,47; sur un autre microcline blanchâtre, des États-Unis, à structure plus complexe et à densité plus forte que le précédent (2,567). Les deux feldspaths de Newcastle et d'Arendal, que j'ai cités dans le premier volume de mon *Manuel de Minéralogie*, parmi les orthoses à double clivage *m*, ont en réalité une structure très-complexe. Leurs lames basiques, excessivement minces, montrent au microscope de nombreuses bandelettes hémitropes de microcline, entremêlées de quelques bandelettes d'orthose; toutes sont parallèles à g^1, et elles sont recoupées à angle droit par d'autres bandelettes très-étroites, ce qui donne à leur ensemble un aspect éminemment quadrillé; le tout est pénétré par des filons transversaux d'albite, constitués eux-mêmes en général par deux séries de petites lamelles hémitropes, accolées verticalement (*voir* la *fig.* 7, p. 436).

J'ai encore indiqué, dans mon *Manuel* (p. 329), des masses laminaires d'un blanc rosé, à deux clivages prismatiques d'une netteté et d'une facilité presque égales, les uns de la Vilate près Chanteloube, les autres de Marcognat

près Saint-Yrieix, Haute-Vienne; j'ai reconnu récemment que ces masses appartiennent réellement à des orthoses pénétrés par de nombreux filons très-étroits d'albite, semblables à ceux qu'on rencontre dans la plupart des microclines.

On avait fait remarquer, depuis longtemps, la tendance qu'ont la plupart des feldspaths regardés comme orthose à ne présenter qu'un seul clivage prismatique un peu net. Il est possible que cette tendance soit d'autant plus prononcée que l'orthose est mélangé d'une plus petite proportion d'albite; pourtant, des expériences optiques répétées pourraient seules nous éclairer complétement sur ce sujet; car, une masse d'un blanc jaunâtre, à un seul clivage *m* peu net, d'Aveiro en Portugal et une masse analogue d'un blanc grisâtre, de Rabenstein en Bavière (ancienne collection de la Manufacture de Sèvres), m'ont offert les caractères d'un orthose contenant un assez grand nombre d'inclusions d'albite à contours déchirés, mais à bandelettes verticales hémitropes.

On peut conclure de tout ce qui a été dit précédemment qu'il est excessivement rare de rencontrer du microcline sans mélange *physique* d'albite ou d'orthose, et qu'il doit être assez difficile d'établir rigoureusement sa composition chimique à l'état de pureté. Toutefois, la variété de Magnet-Cove citée p. 443 permet de résoudre cette difficulté, et, en choisissant pour les analyses une série d'échantillons où les inclusions d'albite paraissaient de plus en plus abondantes, je suis parvenu, comme on le verra plus loin, à me rendre compte de l'influence qu'elles exercent sur les proportions relatives des alcalis du microcline. Quant à sa densité, en la supposant peu différente de celle de l'orthose, il semblerait qu'elle doit être d'autant plus élevée que l'albite le pénètre en plus grande quantité; il n'en est pourtant pas toujours ainsi, comme le montrent les nombres suivants :

	Soude dosée.	Densité.
I. Microcline pur, à structure guillochée, de Magnet-Cove, Arkansas	0,48	2,540
II. Amazonite verte, de l'Oural, offrant peu d'inclusions d'albite (collection de l'École des Mines de Paris)	1,27	2,550
III. Amazonite très-transparente des Monts Ilmen, contenant quelques petits filons très-étroits d'albite (collection de l'Université de Saint-Pétersbourg)....................	1,56	2,562
IV. Cristal imparfait d'amazonite, faiblement transparent, de l'Oural, montrant à travers g^1 de petites inclusions d'orthose *anomal* et d'albite (collection du Corps des Mines de Saint-Pétersbourg)............	1,60	2,540
V. Amazonite très-transparente, d'un vert bleuâtre, pénétrée par de petits filons d'albite très-étroits, de Mursinsk (collection du Muséum d'Histoire naturelle)............	1,66	2,576
VI. Microcline blanc, remarquable par la facilité de ses clivages *p*, *m*, *t*, dont les surfaces sont presque toujours tapissées par des lamelles de mica blanc, montrant à travers g^1 des filons d'albite très-étroits et peu abondants, d'Everett, Massachusetts...	1,78	2,470
VII. Microcline rose, contenant des inclusions irrégulières d'un orthose à extinction anomale et d'albite, de Broye, vallée de Marmagne, Haute-Saône.	2,10	2,548
VIII. Microcline d'un vert sale, paraissant contenir peu d'inclusions d'albite, à structure plissée particulière (*fig.* 11, p. 439), de Sungangarsoak, Groënland...........	2,31	2,584
IX. Microcline rouge de chair, contenant des inclusions d'albite, larges et nombreuses (*fig.* 7, p. 436), des environs d'Arendal en Norwége..................	3,25	2,543

	Soude dosée.	Densité.
X. Microcline aventuriné rouge de chair, de Sedlovatoi (*fig.* 10, p. 442)	3,40	2,58
XI. Microcline vert clair, à bandes aventurinées par des lamelles d'oligiste rouge, offrant de nombreuses inclusions d'albite (*fig.* 8, p. 436), de Mineral Hill, Pennsylvanie	3,95	2,570
XII. Microcline d'un vert tendre, légèrement aventuriné par places, montrant à travers g^1 de nombreuses inclusions d'albite, du comté Delaware en Pennsylvanie...	»	2,560
XIII. Microcline blanc pénétré de mica, offrant, à travers sa base, une structure plissée analogue à celle des *fig.* 11 et 12, et à travers g^1 de nombreuses inclusions d'albite, des États-Unis	»	2,567
XIV. Microcline blanc, offrant quelques inclusions irrégulières d'albite à travers g^1, petite masse roulée, associée aux cymophanes du Brésil	»	2,569
XV. Microcline rosé contenant de nombreuses inclusions d'albite, du Groënland.	»	2,570

MM. Damour et Pisani ont bien voulu se charger des analyses nécessaires pour établir la composition d'un certain nombre de variétés, et voici les résultats qu'ils ont obtenus :

I. Microcline *pur*, en masses laminaires d'un vert pâle, offrant à travers p une structure guillochée provenant de l'enchevêtrement de petites plages hémitropes et, à travers g^1, une masse homogène sans trace d'albite, de Magnet-Cove, Arkansas ; par Pisani.

II. Masse laminaire d'amazonite de l'Oural, médiocrement transparente, d'un vert-pomme, offrant sur les surfaces du clivage basique des stries très-fines parallèles à l'arête pg^1, un clivage net suivant m et, à travers des lames p excessivement minces, une structure quadrillée due à l'entre-croisement, sous des angles

de 93 à 95 degrés, de bandelettes étroites, en partie hémitropes, de microcline et d'orthose, avec quelques inclusions d'albite (collection de l'École des Mines de Paris); par Pisani.

III. Belle masse laminaire d'*amazonite* des monts Ilmen, très-transparente, d'une couleur vert d'herbe qui paraît due à des flocons neigeux disséminés dans son intérieur, montrant, à travers des lames amincies suivant la base, des bandelettes hémitropes de microcline excessivement prédominantes, avec quelques rares lamelles d'orthose, et, à travers g^1, quelques petits filons très-étroits d'albite (collection de l'Université de Saint-Pétersbourg); par Pisani.

IV. Cristal imparfait de l'Oural, faiblement transparent, d'un joli vert, à structure quadrillée très-fine à travers p, offrant des bandelettes hémitropes de microcline très-étroites et très-serrées, les unes parallèles à g^1, les autres coupant les premières sous un angle de 91 ou 92 degrés, avec un petit nombre de lamelles d'orthose mélangées, et quelques plages irrégulières d'albite (collection du Corps des Mines de Saint-Pétersbourg); par Pisani.

IV *bis*. *Chesterlite* de Pennsylvanie, en petit cristaux maclés d'après la même loi que le microcline de Baveno et offrant une croûte extérieure opaque, autour d'un centre transparent. A travers des lames minces parallèles à la base, structure quadrillée résultant de l'entre-croisement de bandelettes hémitropes, verticales et horizontales, quelquefois assez larges, qui paraissent appartenir presque exclusivement au microcline; par Smith et Brush.

V. Belle masse laminaire d'*amazonite*, très-transparente, d'un vert bleuâtre, de Mursinsk, Oural (collection du Muséum de Paris); par Pisani. Cette masse a fourni les plaques normales aux deux bissectrices examinées dans la lumière convergente, p. 454 et 455. Dans la lumière parallèle, elle offre au microscope, à travers des lames très-amincies suivant le clivage basique, le type le plus pur de la structure *moutonnée* dont la *fig.* 11, p. 439, donne une idée; seulement les bandelettes transversales ondulées qui rencontrent l'arête $p\ g^1$ sous un angle d'environ 93 degrés sont infiniment plus prédominantes ici que sur la *fig.* 11, et ce n'est qu'en quelques plages très-rares et très-peu étendues qu'elles sont recoupées par des lamelles verticales excessivement courtes et

étroites. A travers g^1, la structure est *chinée*, les inclusions d'albite paraissent rares, mais la masse est pénétrée par de petits grains irréguliers qui n'éteignent bien la lumière polarisée dans aucun azimut.

VI. Microcline en petites masses cristallines blanchâtres, d'Everett, Massachusetts, remarquable par la facilité de ses clivages *p*, *m*, *t*, par les lames de mica qui tapissent tous ses plans de séparation, et par sa faible densité; les lamelles travaillées parallèlement à sa base offrent une structure assez brouillée qui se distingue par de petits points d'albite? rangés suivant des lignes inclinées d'environ 87 degrés sur l'arête pg^1; par Pisani.

VII. Feldspath rose, de Broye, vallée de Marmagne, Saône-et-Loire; par Damour. Masses laminaires à axes optiques très-écartés autour de leur bissectrice *obtuse* (p. 450), offrant à travers des plaques clivées et polies suivant la base, de larges plages de microcline à rides transversales; ces plages sont traversées par de nombreux filons d'albite à bandelettes hémitropes et elles paraissent irrégulièrement mélangées d'orthose à extinction anomale.

VIII. Cristal imparfait, d'un vert sale en masse, transparent en lames minces, de Sungangarsoak au Groënland (Sungansarsuk, d'après une ancienne étiquette de Giesecke), offrant à travers *p* une structure moutonnée produite par des bandelettes transversales dominantes qui sont croisées par un petit nombre de lamelles verticales très-étroites et pénétrées par quelques inclusions d'albite (*fig.* 11, p. 439); par Damour.

IX. Masses laminaires d'un rouge de chair des environs d'Arendal; par Pisani. Ces masses possèdent toujours un clivage facile suivant *m*, et quelquefois un clivage moins facile suivant *t*; elles sont composées de microcline et d'albite dont les filons transversaux produisent des moirages très-visibles sur les surfaces des clivages basiques et se dessinent très-nettement, dans la lumière polarisée, à travers des plaques très-minces parallèles à *p* (*fig.* 7, p. 436) et à g^1.

X. Microcline aventuriné, rouge de chair, remarquable par la structure particulière qu'il offre à travers des lames basiques excessivement minces, de l'île Sedlovatoi (*fig.* 10, p. 442); par Pisani.

XI. Feldspath vert clair, de Mineral Hill en Pennsylvanie, composé de bandes alternantes de microcline vert et d'albite blanche, et irrégulièrement aventuriné par des lames rhombes ou hexagones d'oligiste rouge (*fig.* 8, p. 436, et *fig.* 9, p. 447); par Pisani.

	I.	II.	III.	IV.	IV*bis*.	V.
Silice........	64,30	64,08	64,80	65,75	65,17	65,55
Alumine......	19,70	20,70	19,60	20,90	17,70	20,30
Oxyde ferrique.	0,74	//	//	//	0,50	//
Potasse.......	15,60	13,75	13,50	13,20	13,86	13,90
Soude........	0,48	1,27	1,56	1,60	1,64	1,66
Chaux........	//	//	//	//	0,56	//
Magnésie......	//	//	//	//	0,25	//
Perte au feu...	0,35	0,20	0,20	0,20	0,65	//
	101,17	100,00	99,66	101,65	100,33	101,41
Densité :	2,54	2,55	2,562	2,54	//	2,576

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Silice.........	64,97	64,80	65,43	65,40	64,70	64,90
Alumine......	21,47	19,90	19,58	18,63	19,50	20,92
Oxyde ferrique.	//	//	0,35	1,09	//	0,28
Potasse......	12,20	12,11	12,45	11,75	12,90	10,95
Soude........	1,78	2,10	2,31	3,25	3,40	3,95
Magnésie......	0,32	//	//	//	//	//
Perte au feu...	0,81	0,30	//	//	//	0,20
	101,55	99,21	100,12	100,12	100,50	101,20
Densité :	2,47	2,548	2,584	2,543	2,58	2,57

L'examen des analyses précédentes prouve que le microcline est un feldspath plus essentiellement et plus constamment *potassique* que l'orthose, puisque la proportion de soude introduite dans sa constitution par les inclusions d'albite est toujours assez faible. On peut même s'étonner que le maximum trouvé jusqu'ici n'atteigne que 3,95 pour 100, dans les échantillons de Mineral Hill, où ces inclusions sont si larges et si abondantes, comme le montre la *fig.* 8. Le silicate $\dot{K}\ddot{Al}\ddot{Si}^{6}$ se présente donc, dans le microcline *triclinique* et dans l'orthose *clinorhombique*, sous deux états dimorphes, remarquables par la

grande ressemblance de leurs cristaux, dont les incidences correspondantes offrent de si faibles écarts.

Le microcline paraît d'ailleurs moins altérable que l'orthose, et je n'ai encore observé qu'un seul cristal d'amazonite d'un vert pâle, provenant d'une pegmatite du Brésil? qui soit kaolinisé à la surface. Cette altération ne pénètre même pas bien profondément; car l'intérieur du cristal est assez transparent, en lames très-minces parallèles à ses deux clivages principaux, pour qu'on puisse y constater, à travers p, la structure quadrillée si habituelle au microcline, et, à travers g^1, l'absence à peu près absolue d'albite.

Contrairement à ce qui est dit dans tous les Traités de Minéralogie, les amazonites ne renferment pas d'oxyde de cuivre, et toutes se décolorent par une simple calcination au rouge; la perte au feu, légère et à peu près constante, qu'accusent leurs analyses, semble indiquer que leur couleur verte est due à quelque matière organique qu'on voit parfois répandue dans la masse sous forme de petits flocons.

Les véritables orthoses contenant des quantités presque égales de soude et de potasse, quoique sans inclusions visibles d'albite, tels que le feldspath opalisant de Fredrikswärn et certains sanidines des bords du Rhin, paraissent prouver qu'il existe des feldspaths clinorhombiques très-sodiques, et leur exemple s'ajoute au dimorphisme dont il vient d'être question, pour montrer combien était fausse ou au moins exagérée l'idée d'attribuer à la prédominance de la soude la forme triclinique de l'albite.

Quant aux accolements parallèles qui s'observent fréquemment entre des lamelles de microcline et des lamelles d'orthose, ils sont sans doute favorisés par la petite différence existant entre l'angle pg^1 de l'orthose (90 degrés) et celui du microcline (90° 16'); ils ne paraissent d'ailleurs jamais se produire, *sous cette forme de bandelettes parallèles,* entre un microcline ou un orthose et l'un des feldspaths tricliniques anciennement connus, où pg^1 varie

de 93°30′ à 94°10′. Parmi ces derniers feldspaths, l'albite est la seule espèce qui ait été rencontrée jusqu'ici, pénétrant des masses de microcline ou d'orthose, à l'état de filons dont les contours sont plus ou moins ondulés, mais dont le clivage g^1 est toujours aligné sur le même plan que celui de la masse enveloppante, comme je l'ai déjà fait remarquer page 446.

Outre les microclines d'Arendal et de Mineral Hill, cités plusieurs fois dans mon Mémoire, la *perthite* du Canada est le minéral qui permet d'observer avec le plus de facilité les filons d'albite dont il vient d'être question. Elle se compose en effet, comme l'a annoncé M. Gerhard, de bandes alternatives d'*albite* blanche et d'*orthose* coloré en rouge par de très-nombreuses lamelles d'oligiste. Les bandes des deux feldspaths, dont la direction générale à travers g^1 est parallèle à l'arête $g^1 m$, et fait à travers p un angle assez constant de 95 à 96 degrés avec l'arête pg^1, donnent aux plaques parallèles aux deux clivages un aspect éminemment rubané. Sur les surfaces naturelles, produites par le clivage basique, les bandes d'albite, d'une transparence et d'une homogénéité assez imparfaites, sont finement *striées* parallèlement à l'arête pg^1, et elles se soudent aux bandes *unies* d'orthose dont elles se distinguent par le miroitement particulier que j'ai déjà signalé (p. 445). En isolant sur g^1 une très-petite partie plane, et sur p une portion comprenant 1 millimètre carré environ de surface striée et de surface unie, on peut constater que la surface striée fait avec g^1 des angles d'environ 87 et 93 degrés, tandis que la surface unie lui est perpendiculaire ([1]).

([1]) J'ai pu faire la même observation sur les échantillons de microcline à larges filons d'albite, tels que ceux d'Arendal (*fig.* 7), de Mineral Hill (*fig.* 8), etc.

Lorsqu'on a suffisamment aminci, pour les rendre bien transparentes, des plaques parallèles à la base, et qu'on les examine au microscope entre deux Nicols croisés, on voit que l'ensemble des bandes rouges éteint la lumière polarisée parallèlement à l'arête pg^1 et que les bandes blanchâtres ont leur extinction maximum à 4 ou 5 degrés de cette arête. Quand ces dernières bandes sont composées de deux séries de lamelles verticales hémitropes suffisamment larges, l'extinction des deux séries a lieu sous un angle total de 7 à 8 degrés, dont le plan bissecteur est le plan d'assemblage des lamelles.

A travers les plaques polies parallèlement à g^1, les bandes alternativement blanchâtres et rouges sont en général encore plus larges que celles des microclines d'Arendal et de Mineral Hill dont j'ai parlé p. 451. L'écartement apparent, dans l'huile, des axes optiques de chacune d'elles peut donc quelquefois se mesurer à l'aide du microscope polarisant.

Il est ainsi facile de se convaincre que les bandes rouges appartiennent à un orthose *normal* où le plan des axes, perpendiculaire à g^1, fait avec la base un angle d'environ 4 degrés, tandis que les bandes blanchâtres paraissent formées par une albite pour laquelle cet angle est en moyenne de 18°40′. Les bandes rouges ont leur bissectrice *obtuse* positive parfaitement normale à g^1, et, autour d'elle, l'écartement des axes est très-grand, avec $\rho < \nu$.

Dans les bandes blanchâtres, les axes optiques sont beaucoup moins écartés, et leur bissectrice *aiguë* positive est un peu oblique à g^1, ainsi que le plan qui la contient; aussi le pointage des hyperboles, parfois un peu confuses, qui traversent leurs deux systèmes d'anneaux et dont la dispersion indique également $\rho < \nu$, est-il souvent assez difficile à opérer exactement.

J'ai trouvé, sur deux plaques minces passablement parallèles à g^1, pour les bandes rouges et les bandes incolores :

Bandes rouges; orthose.

Première plaque.

$H = \begin{cases} 57^\circ 40' \text{ d'un côté;} \\ 59^\circ 20' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$

$2\,H_{o.r.} = 117^\circ 0'$

Deuxième plaque.

$H = \begin{cases} 56^\circ 0' \text{ d'un côté;} \\ 55^\circ 0' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$

$2\,H_{o.r.} = 111^\circ 0'$

Bandes incolores; albite.

Première plaque.

$H = \begin{cases} 50^\circ 10' \text{ d'un côté;} \\ 46^\circ 0' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$

$2\,H_{r.} = 96^\circ 10'.$

Deuxième plaque.

$H = \begin{cases} 42^\circ 40' \text{ d'un côté;} \\ 50^\circ 40' \text{ de l'autre côté.} \end{cases}$

$2\,H_{r.} = 93^\circ 20'$

Ces derniers nombres paraissent bien forts, quand on les compare à ceux que j'ai obtenus sur des plaques normales à la bissectrice aiguë, extraites de cristaux transparents d'albite et de masses laminaires de péristérite du Canada ([1]); ils sont sans doute modifiés par les enchevêtrements qui doivent se produire entre les bandes d'orthose et celles d'albite.

D'après des analyses de Gerhard, les bandes rouges ont la composition d'un orthose très-peu sodifère, contenant :

$$\ddot{\mathrm{Si}}\,65{,}36\;\dddot{\mathrm{Al}}\,18{,}27\;\dddot{\mathrm{Fe}}\,1{,}90\;\dot{\mathrm{K}}\,12{,}16\;\mathrm{Na}\,2{,}25 = 99{,}94.$$

Les bandes incolores ou blanchâtres appartiennent au contraire à une albite moyennement sodique qui renferme :

$$\ddot{\mathrm{Si}}\,67{,}23\;\dddot{\mathrm{Al}}\,18{,}52\;\dddot{\mathrm{Fe}}\,1{,}47\;\dot{\mathrm{K}}\,3{,}34\;\dot{\mathrm{Na}}\,8{,}50 = 99{,}06.$$

Leur mélange constitue un feldspath plus riche en potasse qu'en soude, dont la composition totale, établie

([1]) *Voir* mon *Mémoire sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques*, etc. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV; 1875.

[redacted]

d'abord par M. Sterry Hunt, avait été rapportée parmi celles des orthoses, dans mon *Manuel de Minéralogie*, p. 337.

J'ai observé une structure semblable à celle de la perthite, dans un feldspath aventuriné rouge qui constitue le principal élément d'un granite pénétré de fer oxydulé, à l'embouchure de la rivière Selenga, près du village Utotschkina, à 16 kilomètres de la ville de Werchne-Oudinsk, Sibérie orientale; dans de petits cristaux blancs de M.C. Comb, État de New-York; dans des cristaux assez gros, d'orthose rougeâtre, allongés suivant l'axe vertical et aplatis parallèlement à g^1, qu'on trouve engagés, avec de petits cristaux d'albite, dans une pegmatite de la Bellière, près Vire, Calvados; dans un orthose de Ceylan, et dans des cristaux blancs, transparents, associés à du pyroxène et à du sphène, de Natural Bridge, État de New-York; seulement ces deux derniers feldspaths représentent une perthite en miniature, ou même tout à fait microscopique, puisqu'une lame g^1, excessivement mince, des cristaux de Natural Bridge, ne laisse voir ses filons d'albite que sous un grossissement de 50 à 60 fois. De plus, un grand nombre de feldspaths clinorhombiques, regardés jusqu'ici comme de l'orthose pur, sont en réalité des mélanges d'orthose et d'albite; mais ces mélanges, au lieu d'offrir la disposition régulière qu'on remarque dans la perthite, se présentent en général sous la forme de filons d'albite plus ou moins abondants, plus ou moins larges et plus ou moins continus, pénétrant au milieu de l'orthose comme ils le font dans la plupart des microclines.

Parmi les nombreux échantillons que j'ai examinés au microscope, entre deux Nicols croisés, je citerai notamment :

1° Un gros cristal de *loxoclase* d'un gris verdâtre, offrant la combinaison de formes $m g^2 g^1 p a^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{4}}$, associé à un

mélange de calcaire, de quartz et de pyroxène, de Hammond, État de New-York. Des lames très-minces, parallèles à la base, offrent une structure *bréchiforme* où les inclusions d'albite, larges et très-nombreuses, se composent de deux séries de bandelettes verticales d'épaisseurs différentes, hémitropes autour d'un axe normal à g^1.

Les lames très-minces, parallèles à g^1, montrent des plages entremêlées d'orthose et d'albite qui ont une forme allongée dans la direction de l'arête $g^1 m$ et dont les premières sont finement striées parallèlement à cette arête. La largeur et le nombre considérable des inclusions d'albite expliquent très-bien la présence des 7 à 8 pour 100 de soude que MM. Smith et Brush ont trouvés dans la composition du loxoclase.

2° Le *loxoclase* jaune verdâtre, en petits cristaux $m g^1 p a^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$, généralement aplatis suivant g^1, qui tapissent, avec diopside vert confusément cristallisé, une masse saccharoïde de loxoclase pénétré de quartz.

A travers des lames basiques très-minces, la structure se rapproche de celle de la perthite, l'orthose formant des bandes horizontales assez larges, mais interrompues, et l'albite des bandes étroites, plus continues.

A travers g^1, la structure est *rubanée*, mais un peu confuse.

3° Les masses laminaires d'un gris clair qui, avec du mica noir, servent de support aux cristaux de Wöhlérite, de Brevig en Norwége.

Des lames très-minces parallèles à leur base offrent une alternance d'orthose et d'albite sous la forme de bandes transversales, interrompues et déchirées, qui manifestent leur maximum d'extinction à zéro et à 4 ou 6 degrés de l'arête pg^1.

A travers des lames excessivement minces, parallèles au clivage g^1, les bandelettes alternatives d'orthose et d'al-

bite, à contours ondulés, sont allongées dans le sens de l'arête $g^1 m$. Leur extinction successive montre que la trace du plan des axes optiques sur g^1 fait approximativement, avec l'arête $g^1 p$, un angle de 7° 37′ pour l'orthose, et de 19° 22′ pour l'albite. Leur mélange rend un peu confus les anneaux que des plaques g^1 suffisamment épaisses laissent voir dans l'huile, au microscope polarisant. Par suite, les hyperboles qui traversent ces anneaux, à 45 degrés du plan de polarisation, ne fournissent que des mesures variables, et leur écartement n'est pas toujours le même, à droite et à gauche de la normale à la plaque.

Trois plages d'une même plaque ont fourni :

Hyperbole gauche à la normale :	46° 30′;	45° 6′;	50° 46′
Hyperbole droite à la normale :	50° 30′;	53° 44′;	50° 26′
$2\,H_{o.r} =$	97° 0′	98° 50′	101° 12′

4° L'orthose laminaire d'un vert clair associé à la pyrrhotine et aux cristaux d'oligoclase de Bodenmais en Bavière.

Des lames excessivement minces, parallèles à la base, n'offrent que quelques soufflures et quelques grains arrondis, à extinction irrégulière et imparfaite, avec des inclusions petites et fort rares, formées probablement d'albite.

Des plaques parallèles à g^1 montrent de nombreuses fentes rectilignes, faisant avec l'arête $g^1 p$ un angle d'environ 107 à 109 degrés et des inclusions très-étroites, à bords ondulés, sensiblement parallèles à l'arête $g^1 m$. Ces inclusions, qui croisent les fentes rectilignes sous un angle de 7 à 8 degrés, sont très-probablement dues à l'albite. Quant aux fentes rectilignes, elles semblent appartenir à un orthose analogue à celui de Fredrikswärn, dont le plan des axes optiques ferait avec la base un angle de 12 à 14 degrés. Cet orthose est vraisemblablement le même que celui dont j'ai indiqué, p. 448, la présence probable dans certains microclines.

L'extinction maximum a lieu suivant des directions qui font en moyenne avec l'arête $g^1 p$ des angles de :

6°24′ (16 observ.) pour la masse dominante d'orthose;
14°21′ (7 observ.) pour les fentes rectilignes;
19°42′ (16 observ.) pour les petites inclusions d'albite.

D'après une analyse de Potyka, l'orthose vert (microcline de Breithaupt) de Bodenmais ne contient que 2,11 pour 100 de soude.

5° Un cristal blanc, aplati suivant la base, à faces m, g^1, p, brillantes, mais un peu ondulées, offrant un clivage assez net suivant une seule face m, de la Vilate, près Chanteloube, Haute-Vienne. Des lames très-minces, parallèles à p et à g^1, montrent des inclusions d'albite très-étroites et peu régulières.

6° Les masses laminaires d'un blanc rosé, à deux clivages prismatiques, de la Vilate et de Marcognat, la masse d'un blanc jaunâtre, d'Aveiro en Portugal [1], et la masse laminaire d'un blanc grisâtre de Rabenstein, clivables suivant une seule face m, dont il a été question p. 457 et 458.

7° Les cristaux incomplets, d'un blanc rosé, qui forment l'un des éléments des beaux granites à grands traits des environs de Carlsbad (collection du Muséum). Ces cristaux offrent, à travers des lames minces parallèles à leur base, de larges et nombreuses inclusions d'albite qui leur donnent l'aspect d'un conglomérat. A travers des lames g^1, l'extinction est un peu ondulée et assez imparfaite, pour l'orthose comme pour les plages d'albite.

8° Les cristaux gris, isolés, de Carlsbad, qui offrent la

---

[1] A travers des lames très-minces, parallèles au clivage g^1 du feldspath d'Aveiro, on observe quelquefois des filons étroits d'albite orientés suivant deux directions qui se croisent en figurant des V ou des X ; c'est jusqu'ici le seul exemple connu d'une pareille disposition.

[redacted]

macle classique de deux individus hémitropes autour de l'arête *mm*; leur structure est peu homogène à travers *p* et à travers g^1, mais l'albite y paraît rare et son extinction ne se fait pas très-nettement.

9° Une petite masse laminaire d'un vert clair, de Coromandel (collection de l'École des Mines), qui ressemble extérieurement à l'orthose verdâtre de Bodenmais. A travers des lames très-minces parallèles aux deux clivages *p* et g^1, la structure est un peu ondulée, et les inclusions d'albite sont rares et très-étroites.

10° Les cristaux blancs, plus ou moins translucides, composés des formes $mg^1 p a^1 a^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$, de l'île d'Elbe, maclés suivant la loi des échantillons de Carlsbad, et offrant la base de l'un des individus presque sur le même plan que la face a^1 de l'individu voisin, quoique les angles ph^1 et a^1h^1 diffèrent de près de 2 degrés. Des lames *p* très-minces montrent, au milieu d'une masse très-prédominante d'orthose, de petites inclusions d'albite disposées en chapelets horizontaux.

A travers g^1, ces inclusions prennent la forme de filets longs et étroits dont l'extinction a son *maximum* dans une direction qui fait un angle de 19 degrés avec l'arête g^1p.

11° De grands cristaux d'un gris légèrement rosé, pénétrés de lamelles de mica noir et offrant un éclat nacré prononcé sur les surfaces du clivage basique, qui sont enchâssés dans un gneiss à très-gros traits, dont d'énormes blocs arrondis, provenant probablement des flancs du Canigou, sont descendus jusqu'aux bords du Tech, entre Amélie-les-Bains et Palalda, Pyrénées-Orientales. A travers des plaques très-amincies suivant *p*, l'extinction est ondulée, la structure peu uniforme, et une partie des grosses inclusions d'albite qui pénètrent l'orthose paraît *être sans* orientation fixe. A travers des plaques minces

parallèles à g^1, l'orthose offre une structure plus uniforme, mais l'albite prend à la fois l'aspect ordinaire de petits filons étroits, allongés à peu près suivant la direction de l'arête g^1m, et celui de masses cristallines irrégulières.

Parmi les orthoses les plus homogènes qui n'offrent, à travers des lames excessivement minces, parallèles aux deux clivages principaux, que quelques soufflures ou quelques grains irréguliers, *sans trace d'albite*, on peut ranger :

1° L'adulaire transparent du Saint-Gothard et du Valais, renfermant 1,5 pour 100 de soude.

2° Un adulaire en petits cristaux offrant la combinaison mpa^1 et tapissant, avec cristaux de quartz, un gneiss des environs de Baréges, Hautes-Pyrénées.

3° La pierre de lune de Ceylan.

4° Le feldspath *paradoxite* (Breithaupt), d'Euba en Saxe, qui se présente, au milieu de cristaux de quartz, en cristaux contournés, d'un blanc rosé, translucides, ayant, comme ceux de l'orthose *valencianite* du Mexique [1], leurs axes optiques compris dans un plan parallèle au plan de symétrie, à la température ordinaire.

5° La *Murchisonite*, de Dawlish en Devonshire, remarquable par le reflet doré qu'elle offre sur un clivage

---

[1] J'ai constaté que la *valencianite* de la mine Valenciana, district de Guanaxuato au Mexique, en cristaux blancs, faiblement transparents, pénétrés par de petits cristaux de quartz, est un orthose dont les axes optiques sont situés dans un plan parallèle au plan de symétrie. A une température de 15 à 20 degrés C., leur écartement, variable avec les plages, est de 36 à 41 degrés dans l'huile et de 60 à 61 degrés dans l'air, pour les rayons rouges ; leur dispersion ordinaire indique $\rho < v$. Leur bissectrice aiguë est *négative* et fait un angle d'environ 7 degrés avec la diagonale inclinée de la base.

Breithaupt, trompé sans doute par les mesures difficiles et incertaines que fournissent les clivages p et g^1 obtenus sur des cristaux contournés et à enchevêtrements irréguliers, avait proposé de faire de la valencianite une albite potassique.

particulier, normal à g^1 et faisant avec la base un angle de 73° 13′, clivage que j'ai retrouvé, avec un chatoiement argentin, sur quelques cristaux d'orthose, d'un blanc d'émail, de l'île d'Elbe.

6° Un beau cristal offrant la combinaison $mg^2 g^1 p a^1 b^{\frac{1}{2}}$, à clivages nets suivant p et g^1, à faces verticales ternes et noirâtres, intérieurement incolore et transparent ou grisâtre par places, pénétré de pyrite, et trouvé à Tunaberg en Suède, avec les cristaux de lépolite. A travers des lames g^1 excessivement minces, on ne voit qu'une masse homogène, sans aucune trace d'albite, dont les axes optiques sont compris dans un plan coupant la base sous un angle de 1 à 2 degrés, le plus faible de ceux qui aient été observés jusqu'ici. M. Walmstedt a trouvé, dans des cristaux analogues de Tunaberg, 15,8 pour 100 de potasse et 0,32 de soude.

7° Un feldspath en larges lames rouges, fortement aventurinées, formant, avec de petites masses cristallines d'albite blanche, une roche trouvée par M. Nordenskiöld à Hammerfest, en 1858, à l'état de bloc erratique.

8° Le sanidine transparent de Rockeskyll et de Wehr dans l'Eifel, contenant de 2 à 4 pour 100 de soude (les échantillons limpides sur lesquels j'ai étudié autrefois les propriétés optiques biréfringentes et les modifications temporaires et *permanentes* qu'elles éprouvent par l'action de la chaleur en renferment 3,6 pour 100).

9° Le feldspath chatoyant qui constitue le principal élément de la syénite zirconienne de Fredrikswärn en Norwége et dans lequel les analyses accusent environ 7 pour 100 de soude.

Les lames basiques très-minces de ce feldspath ne montrent, au milieu d'une masse homogène, que quelques fentes et quelques soufflures parallèles à l'arête pg^1, et *parfois* de très-petits points irréguliers sans extinction

appréciable. A travers une large lame g^1 excessivement mince, on voit, disséminées dans la masse principale dont le plan des axes optiques coupe la base sous un angle moyen de 11°58′, de petites plages, striées parallèlement à l'arête $g^1 m$, qui éteignent nettement la lumière polarisée, dans le même sens que cette masse, mais à 6° 16′ de l'arête $g^1 p$; on remarque en outre quelques soufflures allongées et ovales, qui paraissent creuses; mais rien ne rappelle les inclusions d'albite dont il a été question précédemment.

Il paraît donc certain, comme je l'ai fait remarquer p. 464, qu'il existe des orthoses où le microscope ne révèle aucun mélange d'albite et qui cependant renferment autant et même plus de soude que les microclines dans lesquels cette substance est le plus abondante.

Il est possible qu'en poursuivant les études microscopiques que j'ai commencées sur les feldspaths, on finisse par en rencontrer un appartenant au type clinorhombique et dont la soude soit l'alcali dominant.

En présence des résultats nouveaux et intéressants que fournit l'examen microscopique des lames de microcline et d'orthose parallèles à leurs deux clivages principaux, il était naturel de rechercher si le même mode d'examen ne pourrait pas être avantageusement employé à la distinction de l'albite, de l'oligoclase, du labradorite et de l'anorthite. Mais, autant le procédé est d'une application facile et sans ambiguïté possible, lorsqu'il s'agit du microcline et de l'orthose, autant son emploi exige *quelquefois* de réserve quand il faut se prononcer sur la nature de certaines masses laminaires appartenant principalement à l'albite et au labradorite.

A cet égard, on ne peut avoir une certitude complète, en dehors de tout essai chimique, qu'en étudiant les caractères

optiques biréfringents, comme je l'ai indiqué dans mon dernier Mémoire intitulé : *Sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques* (¹).

On sait, en effet, que l'*albite* se présente non-seulement en cristaux isolés, mais aussi en masses laminaires qui se composent, en général, comme celles de l'oligoclase et du labradorite, de deux séries de lamelles d'épaisseurs très-variables, assemblées parallèlement à g^1; les bases des lamelles voisines forment entre elles des angles de 172°50′, alternativement rentrants et sortants, par suite de la rotation qu'une des séries a éprouvée autour d'un axe normal à g^1, pendant que l'autre série restait fixe. Or, le clivage basique de la série prédominante fournit des plaques légèrement ondulées, qu'on peut rendre normales à g^1 et parfaitement transparentes, par un travail convenablement dirigé et un amincissement poussé très-loin. Ces plaques, soumises au microscope entre deux *Nicols* croisés, laissent généralement voir leur structure rubanée et, lorsque les lamelles des deux séries ont une largeur suffisante, l'extinction *maximum* s'y produit successivement suivant deux directions qui font entre elles un angle très-aigu de 7 à 8 degrés. La mesure exacte d'un aussi petit angle, toujours dificile par suite de l'incertitude que présente le moment précis du maximum d'obscurité dans chaque série de lamelles, devient impossible quand une de ces séries ne se compose plus que de bandelettes excessivement étroites et sans extinction nette; c'est ce qu'on observe notamment dans les *péristérites* du Canada, où l'on est souvent réduit à mesurer directement l'angle d'extinction des lamelles les plus larges ou de la masse dominante, avec l'arête pg^1. Cette mesure peut alors fournir des nombres trop forts ou trop

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV; 1875

faibles, pour peu que la plaque ait été travaillée obliquement au clivage g^1 et, par suite, soit dissymétrique au plan d'assemblage des bandelettes hémitropes.

Lorsqu'on opère sur les cristaux transparents ordinaires du Dauphiné, de Suisse, du Tyrol, de Karabinsk dans l'Oural, d'Arendal et de Snarum (*olafite*) en Norwége, qui se composent de deux individus principaux, maclés par hémitropie autour d'un axe perpendiculaire à g^1, on trouve que l'angle de leurs deux extinctions successives est en moyenne de 7°37′ à 8°54′ pour la lumière blanche. On en conclut donc que la trace sur p d'un plan normal à la bissectrice aiguë *positive* fait approximativement avec l'arête *obtuse* pg^1 un angle de 3°49′ à 4°27′, et il est facile de reconnaître que cette trace se dirige d'arrière en avant (la base étant placée devant l'observateur et l'arête *obtuse* pg^1 à sa droite). Pour plus de simplicité, dans mon Mémoire de 1875, cité plus haut, j'avais admis le parallélisme exact de l'arête pg^1 et de la trace sur p du plan normal à la bissectrice aiguë; on peut en effet l'admettre sans inconvénient, lorsqu'il ne s'agit que de tailler une plaque destinée à étudier les propriétés optiques biréfringentes de l'albite.

Dans les masses laminaires d'un gris verdâtre de Moriah, comté d'Essex, État de New-York, dans les *péristérites* plus ou moins chatoyantes de Perth et de Bathurst au Canada, et dans la *Tschermakite* de Bamle en Norwége, l'angle que la direction du maximum d'extinction à travers p fait avec l'arête pg^1 paraît un peu plus fort, et il varie de 3°54′ à 4°51′; dans l'*olafite* de Snarum, la moyenne est de 4°14′. Dans une masse d'albite très-fendillée, en partie transparente, en partie kaolinisée, de S[t] Vincenz en Styrie, cet angle est au contraire plus faible, et il ne dépasse pas 2°45′.

Il suit de là, qu'aux nombres donnés dans le Mémoire que je viens de rappeler, pour les incidences sur p, m et g^1

de la surface S, normale au plan des axes optiques et à leur bissectrice aiguë, on peut substituer les suivants :

$$pS = 101^\circ 0'; \quad Sm = 120^\circ 32'; \quad Sg^1 = 164^\circ 38' \text{ (1)};$$

angle de la trace du plan des axes sur g^1 avec l'arête $g^1p = 18^\circ 48'$.

A travers des lames excessivement minces, parallèles à g^1, l'extinction *maximum*, lorsqu'elle est uniforme et sans ondulations, fait avec l'arête g^1p un angle assez constant, voisin de 20 degrés.

Les nombres que j'ai trouvés avec la lumière blanche sont :

19°58' (moyenne) dans les cristaux transparents du Tyrol;

18°31' à 20°30' dans les cristaux maclés parallèlement à g^1, naturels ou dédoublés, de Roc Tourné, près Modane en Savoie;

---

(1) Dans mon *Mémoire sur les propriétés optiques des quatre principaux feldspaths tricliniques*, etc., je m'étais surtout proposé pour but de fournir aux minéralogistes et aux géologues des moyens simples de reconnaître l'albite, l'oligoclase et même le labradorite et l'anorthite, que l'attaque par les acides permet déjà de séparer des deux premières espèces. Les orientations du plan des axes optiques et de leurs bissectrices n'ont donc été données que d'une manière approximative, mais suffisante pour arriver à cette reconnaissance, et elles ont été rapportées à la lumière blanche des nuées. Il est en effet inutile d'employer une lumière monochromatique, pour l'albite et pour l'anorthite, dont les cristaux fournissent seuls des plaques parfaitement transparentes; car la grandeur de leurs dispersions *horizontale* et *tournante* est d'un ordre inférieur à celle des erreurs d'observation. J'ai trouvé dans l'albite du Tyrol, pour l'angle que la trace du plan des axes optiques sur g^1 fait avec l'arête pg^1 :

20°16' (rouge lithine);
19°56' (verre rouge);
19°39'? (jaune du sodium);
19°54' (lumière blanche);
20°16' (solution bleue cupro-ammoniacale).

Quant à l'oligoclase et au labradorite, ils ne fournissent jamais des plaques normales aux bissectrices, d'une transparence assez parfaite, pour qu'il y ait avantage à les examiner avec une lumière monochromatique.

19° 16′ à 19° 40′ dans l'*olafite* de Snarum [1];

15° 33′ à 16° 36′ dans la péristérite chatoyante de Perth, au Canada.

L'*oligoclase*, en lames excessivement minces travaillées de manière à faire disparaître les aspérités du clivage basique et à rester autant que possible normales à g^1, offre deux séries de bandelettes hémitropes d'une largeur souvent plus uniforme que celles de l'albite. L'extinction *maximum* a lieu, dans les bandelettes des deux séries, suivant des directions faisant entre elles un angle difficilement appréciable de 2 à 4 degrés, et, le plus ordinairement, ces bandelettes disparaissent en se confondant, sous le microscope, dans une teinte uniforme d'un gris noir. La moitié de cet angle représente l'écart qui existe entre la direction de l'extinction maximum et l'arête pg^1, et sa mesure est la seule que l'on puisse obtenir dans les variétés où l'une des

---

[1] Les cristaux d'*olafite* présentent l'assemblage ordinaire de deux individus hémitropes autour d'un axe normal à g^1 et offrant la combinaison $m\,t\,g^1\,p\,a^1$, avec un allongement très-prononcé dans la direction de l'arête a^1 ,v. Une lame très-mince, polie suivant la face g^1 d'un de ces assemblages, parait offrir une macle *géniculée* qui, à ma connaissance, n'a pas encore été signalée dans l'albite.

En effet, les fentes intérieures, parallèles au clivage basique des deux moitiés de la macle, se rencontrent sous un angle d'environ 127 degrés, et elles viennent aboutir à une surface d'assemblage ondulée qui ne peut correspondre qu'à h^1 et qui partage cet angle en deux portions égales. Or, le nombre 63° 30′, moitié de 127 degrés, représente précisément l'incidence ph^1 postérieur qui, dans l'albite, serait de 63° 32′.

Un pareil assemblage peut facilement passer inaperçu sur des cristaux d'une netteté et d'une transparence imparfaites; car l'angle du biseau simple $pa^1 = 127° 45′$ diffère à peine de celui du biseau formé par les bases des deux individus géniculés. Aussi n'est-ce que l'extinction observée à travers g^1, suivant deux directions symétriques par rapport à la surface de contact de ces deux individus et aux fentes intérieures parallèles à leurs bases, qui m'a permis de distinguer le biseau composé $p\underline{p}$ d'un biseau simple pa^1.

séries de bandelettes se compose uniquement de filets très-étroits. Les nombres qu'elle m'a fournis sont :

o à 1 degré sur les petits parallélipipèdes d'un gris verdâtre, associés au microcline rouge du beau granite antique d'Égypte;

o à 2 degrés, sur des cristaux verdâtres, enchâssés dans la pyrrhotine de Tilasiuwuori en Finlande;

1°25′ à 1°45′, sur des cristaux d'un vert clair, de Bamle en Norwége;

1 à 2 degrés, sur un gros cristal blanc grisâtre, avec taches roses et verdâtres, d'Arendal en Norwége;

1°32′ à 2°5′, sur une belle masse laminaire transparente, de Mineral Hill en Pennsylvanie.

A travers des plaques excessivement amincies suivant le clivage g^1, la trace du plan où se fait l'extinction, quelquefois presque parallèle à l'arête pg^1, la coupe d'autres fois sous un angle de 6 à 7 degrés; mais cette extinction offre souvent des ondulations qui rendent difficile à saisir le moment précis de son maximum.

J'ai trouvé 1 à 3 degrés sur l'oligoclase verdâtre de granite rouge d'Égypte; 2° 12′ à 3°32′ sur les cristaux d'un vert clair, de Bamle; 1°51′ à 4°37′ sur le gros cristal d'Arendal cité plus haut; 5° sur les cristaux verdâtres de Tilasiuwuori; 5° à 5°30′ sur la *pierre de Soleil* de Tvedestrand; 5°52′, 6°25′, 8°57′ sur la masse transparente de Mineral Hill.

La surface normale au plan des axes et à la bissectrice *positive* peut donc, sans grande erreur, être regardée en général comme parallèle à l'arête obtuse pg^1, et il n'y a aucun inconvénient à admettre ce parallélisme lorsqu'on veut obtenir une plaque destinée à l'observation des anneaux colorés et de la dispersion des hyperboles qui les traversent.

On remarque, dans certaines lames g^1 très-minces, provenant des cristaux verdâtres de Bamle et du gros cristal blanc grisâtre d'Arendal, des bandelettes étroites, hémitropes

autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base, qui s'inclinent d'*avant en arrière* en faisant avec l'arête $g^1 p$ un angle de 5° à 5° 20'. Cet angle est également celui sous lequel a lieu leur extinction *maximum* qui, d'ailleurs, est à peu près simultanée de celle de la masse. On rencontre en outre, dans les lames g^1 de tous les échantillons, de nombreuses fentes produites par le clivage basique. Dans celles que fournit la belle masse laminaire de Mineral Hill, d'autres fentes assez régulières coupent l'arête $g^1 p$ sous un angle de 33° à 36° 28'. Ces dernières paraissent correspondre à un clivage qui se ferait parallèlement à la forme nouvelle $a^{\frac{3}{2}}$ ($pa^{\frac{3}{2}} = 135° 14'$).

D'après ce qui vient d'être dit, on voit que si des plaques très-minces d'oligoclase, parallèles à son clivage basique ou redressées normalement à g^1, ne sont pas toujours faciles à distinguer immédiatement de plaques semblables d'albite, celles qui sont travaillées parallèlement au clivage g^1 ne donnent lieu à aucune incertitude; car c'est seulement à des lames d'orthose ou de microcline qu'on pourrait les comparer.

J'ai déjà fait remarquer, dans mon Mémoire de 1875, que l'*andésine*, examinée à travers des plaques normales aux deux bissectrices de ses axes optiques, offrait, pour l'orientation et la dispersion de ces axes, des caractères à peu près identiques à ceux de l'oligoclase. Elle se rapproche également beaucoup de cette espèce par les phénomènes qui se manifestent à travers des lames très-minces, parallèles à ses deux clivages principaux. Ainsi, l'extinction *maximum* a lieu, à travers la base, suivant une direction qui fait avec l'arête pg^1 un angle de :

1 à 3 degrés, dans la variété rougeâtre de Château-Richer, Canada;

[redacted]

2°37′ à 3°5′, dans une masse laminaire blanche, portant des cannelures fines sur les surfaces du clivage basique, de Telham, Massachusetts (communiquée par M. Em. Bertrand);

2°16′ à 2°27′, dans les cristaux à surface altérée, à masse intérieure vitreuse, extraits des porphyres de l'Esterel, département du Var.

Les lames parallèles à g^1 n'offrent en général qu'une extinction assez imparfaite et ondulée; l'arête $g^1 p$ coupe la direction où cette extinction paraît *maximum*, sous un angle de :

5°4′ dans la variété rouge de Château-Richer;

4°56′ à 5°22′ dans la variété blanche de Telham;

2° à 5° et même 10 à 12 degrés dans les cristaux extraits du porphyre de l'Esterel.

Les deux derniers nombres ont été obtenus sur des lames excessivement minces et bien transparentes où l'extinction, quoique un peu ondulée, n'était pas assez imparfaite pour expliquer l'anomalie qu'ils présentent.

La seule différence qu'on puisse constater, entre des lames p et g^1 extraites d'échantillons rapportés à l'andésine et celles des oligoclases ordinaires, consiste donc en ce qu'il semble quelquefois exister, dans les premières, un écart un peu plus fort que dans les secondes, entre l'arête pg^1 et la trace, sur p et sur g^1, d'un plan sensiblement normal aux axes optiques et à leur bissectrice *positive*. Par suite, il est impossible de distinguer optiquement l'andésine de l'oligoclase.

Le *labradorite*, lorsqu'il est peu ou point chatoyant, peut être reconnu, surtout à l'aide de lames amincies parallèlement à son clivage basique, ou mieux, redressées normalement à son clivage g^1.

En effet, ses masses cristallines offrent presque toujours, dans la plus grande partie de leur étendue, deux séries de

bandelettes hémitropes, de largeurs différentes, où les directions de l'extinction *maximum* font entre elles un angle un peu plus fort que dans l'albite. Lorsque les bandelettes les plus étroites ont encore une largeur suffisante pour donner lieu, sous le microscope, à un obscurcissement complet de la lumière polarisée, l'angle total des deux extinctions est facile à déterminer; sa valeur, qui est la somme des angles propres à chacune des deux séries de bandelettes, est à peu près constante pour un même échantillon, quoique ses deux composants soient souvent fort inégaux; cette inégalité, bien plus marquée que dans l'albite, provient sans doute de ce que les plaques soumises aux observations sont rarement bien symétriques par rapport au plan d'hémitropie. Quand un des systèmes de bandelettes se réduit à de longs filets étroits, dont l'extinction ne peut plus être exactement appréciée, celle qu'on observe dans les bandelettes larges forme souvent avec l'arête pg^1 des angles beaucoup trop petits ou beaucoup trop grands.

Les valeurs moyennes que j'ai obtenues, pour l'angle total dont il vient d'être question, sur des masses laminaires du Labrador et de Finlande, ont oscillé entre 10° 12′ et 14° 30′; on peut donc admettre qu'à travers la base du labradorite, l'extinction *maximum* a lieu suivant une direction qui fait avec l'arête pg^1 un angle de 5° 6′ à 7° 15′.

Voici quelques-uns des nombres que j'ai trouvés pour cet angle, en opérant avec la lumière blanche des nuées :

6° 58′ dans un échantillon d'un gris noir, chatoyant en vert bleuâtre, du Labrador;

6° 51′ dans un labradorite gris clair, à beau chatoiement bleu, du Labrador ;

6° 11′ dans un échantillon gris foncé, fortement chatoyant en jaune, du Labrador;

5° 54′ et 7° 15′ dans des plaques extraites d'un échantillon gris verdâtre, faiblement chatoyant, de la paroisse de Lojo en Finlande;

$5^{\circ}42'$ et $6^{\circ}55'$ dans un échantillon gris verdâtre, peu chatoyant, de la mine de fer d'Ojamo, paroisse de Lojo;

$5^{\circ}41'$ dans un échantillon gris clair, à chatoiement jaune, du Labrador?

$5^{\circ}17'$ dans un échantillon gris de fumée, faiblement chatoyant en verdâtre, de la paroisse de Lojo.

A travers des lames fortement amincies suivant g^1, les variétés du Labrador très-chatoyantes sont caractérisées par la présence de nombreuses lamelles brunes (oligiste?), translucides ou opaques, ayant la forme de tables hexagonales très-allongées suivant un de leurs côtés, et alignées, pour la plupart, parallèlement à l'arête $g^1 m$. Les variétés de Finlande paraissent entièrement dépourvues de ces lamelles.

Des fentes régulières, parallèles au clivage basique, se voient en outre dans toutes les lames très-minces, et elles peuvent servir avantageusement de repères pour mesurer l'angle que l'extinction *maximum* fait avec l'arête $g^1 p$.

Parallèlement à cette arête, quelques échantillons d'Ojamo offrent des bandelettes étroites, à structure fibreuse, qui peuvent être considérées comme hémitropes, soit autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base, soit autour de l'arête pg^1 elle-même. Enfin, on rencontre quelquefois des fentes à bords éraillés, qui paraissent trop étroites pour correspondre à des lamelles hémitropes, et dont les unes s'inclinent d'*arrière en avant* de la forme primitive, en faisant un angle d'environ $19^{\circ}45'$ avec l'arête $g^1 p$ (labradorite gris foncé, chatoyant en jaune, du Labrador), tandis que les autres s'inclinent d'*avant en arrière* en coupant cette arête sous un angle voisin de 33 degrés (labradorite à beau chatoiement bleu, du Labrador).

Quant à l'extinction de la masse dominante, elle a lieu quelquefois d'une manière fort nette; d'autres fois, elle offre des ondulations plus ou moins prononcées, et son

maximum est alors difficile à fixer d'une manière précise. Les variétés que j'ai examinées m'ont pourtant permis de reconnaître qu'elles se divisaient en deux catégories, l'une, où l'angle du plan d'extinction maximum est voisin de 27 degrés, l'autre, où cet angle est plus faible et se rapproche de 20 degrés, comme dans l'albite.

A la première catégorie appartient la variété d'un gris foncé, très-fortement chatoyante en jaune, du Labrador, dont il a été question p. 483 et qui m'a fourni les meilleures plaques normales à la bissectrice aiguë, étudiées dans mon Mémoire de 1875. Son extinction *maximum* a lieu à 26°41′ ou 28°46′ de l'arête $g^1 p$.

Dans la seconde catégorie se rangent les autres variétés du Labrador ou de Finlande citées précédemment.

En observant plusieurs plages sur une même plaque, j'ai trouvé en moyenne :

17°35′ à 18°41′, sur le labradorite gris clair, à beau chatoiement bleu, du Labrador;

19°15′ à 19°36′, sur le labradorite gris verdâtre, faiblement chatoyant, de la paroisse de Lojo, en Finlande;

16°9′ à 18°21′, sur le labradorite gris verdâtre peu chatoyant, de la mine d'Ojamo, paroisse de Lojo;

15°45′ à 21°45′ sur le labradorite gris clair, à chatoiement jaune, à extinction ondulée et très-inégale, du Labrador?

18°30′ à 20°10′, sur des lames minces extraites d'un échantillon d'Ojamo différent du précédent [1]. Ces lames sont décou-

---

[1] Dans mon *Mémoire sur les propriétés optiques biréfringentes caractéristiques des quatre principaux feldspaths tricliniques*, etc., j'avais admis pour plus de simplicité, dans le labradorite, que la surface d'une plaque destinée à l'observation de l'écartement et de la dispersion des axes optiques se trouvait suffisamment normale à leur plan et à leur bissectrice aiguë, lorsqu'elle était parallèle à l'arête *obtuse* pg^1 et inclinée de 124 degrés sur p, de 149° 20′ sur g^1 et de 129° 5′ sur t. Cependant, l'orientation de cette surface serait en général meilleure, si elle faisait des angles d'environ 124 degrés avec p, 148° 36′ avec g^1, 135° 6′ avec t, sa trace

pées en larges bandes uniformes par des bandelettes étroites, remplies de fibres longitudinales parallèles à l'arête $p\,g^1$, avec laquelle la direction de leur extinction *maximum*, qui a lieu dans le même sens que celle de la masse principale, fait un angle de 11°30′ à 13°2′.

Les résultats qui viennent d'être rapportés montrent que les plaques de labradorite parallèles au clivage g^1 ne peuvent pas *toujours* être distinguées des lames analogues d'albite. Le chatoiement plus ou moins prononcé qui se manifeste, dans une direction voisine de ce clivage, à la fois sur les labradorites d'Ojamo et de Lojo et sur certaines *péristérites* du Canada, vient encore ajouter à l'incertitude. On peut donc dire qu'en dehors des procédés chimiques, l'examen des lames minces parallèles à la base ou normales à g^1, et surtout la recherche de la position de la bissectrice aiguë et de la dispersion des axes optiques permettent seuls d'acquérir une certitude complète sur la nature des deux substances.

L'*anorthite*, même en cristaux transparents du Vésuve, paraît posséder une structure beaucoup plus hétérogène que les autres feldspaths tricliniques.

Dans les échantillons composés de deux systèmes de bandelettes hémitropes, j'ai rarement vu ces deux systèmes posséder des épaisseurs égales et, plus rarement encore, offrir le même angle d'extinction à droite et à gauche de leur plan d'assemblage, malgré le soin avec lequel les plaques produites par le clivage basique avaient été rendues aussi normales que possible à g^1.

Les différences d'un angle à l'autre sont souvent énormes, surtout dans les plaques restées parallèles à la base du système dominant, et l'un d'eux peut n'être que la moitié

---

sur p, dirigée d'arrière en avant, coupant l'arête pg^1 sous un angle de 7° 15′ *et sa trace sur* g^1 faisant avec la même arête un angle de 11° 15′.

de l'autre. Leur somme varie aussi beaucoup, et on la trouve oscillant entre 57 et 74 degrés.

Lorsqu'une masse uniforme est traversée par des bandelettes filiformes verticales, sans action appréciable sur la lumière polarisée, l'angle du plan d'extinction *maximum* de cette masse, avec l'arête pg^1, paraît en général plus constant.

Des plaques extraites parallèlement à la base de quelques échantillons, provenant surtout de localités suédoises, ne laissent voir au contraire que de larges bandes transversales estompées, dues probablement à l'interposition dans la masse d'un grand nombre de bandelettes, hémitropes autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base et visibles sur le clivage g^1; elles ne fournissent donc qu'une extinction très-ondulée et des plus imparfaites.

Voici, en moyenne, les principales valeurs que j'ai trouvées pour l'angle que la trace du plan où a lieu l'extinction maximum, à travers diverses plaques rendues plus ou moins exactement normales à g^1, fait avec l'arête pg^1 :

20°15′	bandelettes étroites...............	dans une lame à belles bandelettes hémitropes, de la Somma.
42°36′	bandelettes larges................	
62°51′	somme des deux angles d'extinction..	

38°41′;	30° 7′	bandelettes filiformes.......	dans deux lames assez homogènes, extraites d'un cristal de la Somma.
33°24′;	35°55′	bandelettes larges.........	
72° 5′;	66° 2′	somme des deux angles d'extinction...............	

30°32′; 35°37′, masse uniforme de deux lames extraites du même cristal.

32°10′ à 35°40′; 35°22′ à 38°52′, masse assez uniforme de lames tirées d'un gros cristal de la carrière de calcaire de Höjden, en Suède.

26°50′;	32°10′;	34°43′	bandelettes étroites,	dans des lames fournies par un échantillon cristallin, d'un blanc légèrement verdâtre, facilement attaquable par les acides, recueilli comme *labradorite* par M. Nordenskiöld, à Bjernå en Finlande.
30°59′;	27°59′;	28°20′	bandes larges,	
57°49′;	60° 9′;	63° 3′	somme des deux angles d'extinction,	

Les plaques très-minces taillées parallèlement à g^1, sur des cristaux de la Somma ou de l'île Saint-Paul, n'offrent que des fentes parallèles au clivage p. Le plan d'extinction *maximum* y fait, avec l'arête pg^1, un angle variant de 33°7′ à 46°40′. Les moyennes des nombres observés sont : 37°51′; 40°29′; 41°54′, sur trois lames de la Somma ;

35°22′, sur une lame tirée d'un cristal rapporté de l'île Saint-Paul par M. Velain, membre de l'expédition pour l'observation du passage de Vénus.

De gros cristaux blancs, translucides, dont les formes dominantes sont m, g^1, t, p, $a^{\frac{1}{2}}$, $c^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$, et qu'on trouve associés à des cristaux de pyroxène vert et à du calcaire lamellaire, à la carrière de Höjden en Suède, offrent, dans plusieurs directions, des fentes dont les plus nombreuses et les plus nettes sont parallèles au clivage basique, et des bandelettes étroites, s'inclinant d'*arrière en avant* ([1]) et hémitropes autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base. L'extinction de ces bandelettes a lieu à peu près simultanément avec celle de la masse. L'angle que leur trace sur g^1 fait avec l'arête pg^1 a été trouvé en moyenne de 18°48′ ([2]).

([1]) L'orientation de ces bandelettes et de celles dont j'ai signalé l'existence dans certains oligoclases, p. 480, suppose que les cristaux d'anorthite et d'oligoclase, d'albite et de labradorite, sont toujours placés avec leur angle $pg^1 > 90°$ à la droite de l'observateur, comme je l'ai indiqué dans le 1er volume de mon *Manuel de Minéralogie*.

([2]) Cet angle correspondrait à $vo^2 = 18° 5'$, o^2 étant une modification

Le plan d'extinction de la masse et des bandelettes hémitropes qui la sillonnent coupe l'arête $g^1 p$ sous un angle d'environ :

24° 36′ (nombre anomal, observé sur une seule lame) ;

32° 40′ (nombre ayant à peine varié de 1 degré sur plusieurs lames).

L'échantillon cristallin, blanc verdâtre, de Bjernå, offre aussi des lamelles étroites hémitropes, analogues aux précédentes ; mais leur intersection avec g^1 n'est inclinée sur l'arête $g^1 p$, d'après la moyenne d'un grand nombre d'observations concordantes, que de 13° 33′, angle très-voisin de celui que j'ai trouvé sur l'Esmarkite de Bamle.

L'extinction de la lumière polarisée, à travers ces bandelettes et à travers la masse qu'elles découpent en larges bandes parallèles entre elles, a lieu tantôt presque simultanément, tantôt successivement, et dans le même sens.

Les moyennes obtenues, à l'aide de plusieurs plaques, sont :

31° 35′ à 36′ (extinction simultanée d'une masse rubanée et des bandelettes hémitropes qui la traversent).

27° 15′ ; 29° 28′, pour les bandes larges, appartenant à la masse principale d'une plaque très-mince ;

34° 5′ ; 35° 49′, pour les bandelettes hémitropes qui traversent cette masse.

Quoi qu'il en soit de l'impossibilité où l'on se trouve de fixer, avec quelque exactitude, l'angle que le plan d'extinction *maximum* des différentes variétés d'anorthite fait avec l'arête pg^1, soit à travers des lames parallèles au clivage p ou redressées normalement à g^1, soit à travers des lames parallèles à g^1, on voit que cet angle est toujours plus grand que dans tous les autres feldspaths tricliniques.

---

inconnue jusqu'ici, mais voisine de la forme $o^{\frac{1}{2}}$ observée sur les cristaux du Vésuve.

[redacted]

Ses oscillations sont en effet généralement comprises : à travers la base, entre 20 et 42 degrés pour les cristaux de la Somma et de Höjden, entre 27 et 35 degrés pour la variété laminaire blanc verdâtre de Bjernå; à travers g^1, entre 33 et 46 degrés (cristaux de la Somma et de l'île Saint-Paul), entre 25 et 32 degrés (cristaux de Höjden et masse laminaire de Bjernå). De plus, les bandelettes hémitropes, visibles à travers g^1, et s'inclinant sur l'arête g^1p d'environ 18°48′ dans les cristaux de Höjden et de 13°33′ dans l'échantillon cristallin de Bjernå, paraissent jusqu'ici caractéristiques de l'anorthite.

Il est donc certain que l'examen microscopique, dans la lumière polarisée, de lames excessivement minces, parallèles aux clivages principaux p et g^1, fournit des indications qui, appuyées d'ailleurs sur celles d'un simple essai par les acides, permet de reconnaître facilement les cristaux imparfaits ou les masses laminaires d'anorthite, assez fréquentes dans les roches de la Scandinavie.

J'ai eu, pour ma part, l'occasion de m'en assurer, sur un *microcline* gris, accompagné de pyroxène fibro-lamellaire verdâtre, que M. Nordenskiöld m'avait remis comme une anorthite de Born en Wermland (*voir* p. 440); sur le soi-disant *labradorite* blanc verdâtre de Bjernå, dont il vient d'être question et qui offre l'association, fort rare et à peine connue jusqu'ici, de gros cristaux imparfaits d'anorthite avec des noyaux de quartz légèrement enfumé; sur une *eukrite* à très-grands traits, recueillie par M. Nordenskiöld à Hammerfest comme hypérite, et sur une autre eukrite ayant quelque analogie avec la précédente, mais composée d'éléments moins gros et provenant de Rådmansön, près de Stockholm ([1]); enfin, sur

([1]) Description chimique et minéralogique de l'eukrite de Rådmansön en Upland; *Thèse inaugurale* de Waldemar Öberg (en suédois), Upsal, *1872*.

plusieurs parallélipipèdes de clivage d'un gris noirâtre, ayant environ 2 à 3 centimètres de longueur et 1 centimètre à 1 centimètre $\frac{1}{2}$ d'épaisseur, qui ont été rapportés autrefois par Giesecke, comme *labradorite* du Groënland, et qui se trouvent actuellement sous ce nom dans la collection du British Museum (¹).

(¹) Des plaques excessivement minces, taillées parallèlement au clivage basique des parallélipipèdes rapportés du Groënland par Giesecke, offrent deux séries de bandes hémitropes, les unes larges, pénétrées de filets longitudinaux qui rendent leur extinction un peu ondulée, les autres plus étroites et à bonne extinction. Elles sont pénétrées par des grains noirs, opaques, dont la section semble généralement appartenir à des cristaux de fer oxydulé, et par de nombreuses inclusions, à contours irréguliers et très-déchirés, d'une matière transparente, fendillée, très-biréfringente, qui, sous le microscope, paraît entourée d'une sorte de *pénombre*. Cette pénombre atteint son *maximum* d'extinction, bien avant la masse des bandes larges, lorsqu'on cherche à produire celle-ci entre les Nicols croisés du microscope. On obtient en effet l'obscurcissement le plus complet possible, dans la pénombre et dans les bandes des deux séries, lorsque le plan de séparation de ces bandes fait avec la section principale du Nicol inférieur des angles d'environ :

10° à 14° (11°40′ moyen.) pour la pénombre..... } dans un sens;
21° à 28° (25° 7′ moyen.) pour les bandes larges... }
20° à 26° (23°23′ moyen.) pour les bandes étroites, dans le sens contraire.

A travers des plaques excessivement amincies suivant le second clivage g^1, on voit des fentes parallèles à p et des bandelettes très-étroites, hémitropes autour de la grande diagonale de la base, arrivant à l'extinction dans le même sens que la masse où elles sont enchâssées, mais en général *avant* et très-rarement *après* cette masse. Ces bandelettes font un angle de 8 à 10 degrés (8°27′ moyen.) avec l'arête pg^1. Leur extinction *maximum* et celle de la masse se produisent dans deux directions inclinées sur la même arête de :

20° à 31° (27°47′ moyen.), bandelettes observées sur 5 plaques;
28° à 36° (32°55′ moyen.), masse des 5 plaques précédentes;
32° à 38° (35°30′ moyen.), bandelettes observées sur 2 plaques;
21° à 33° (26°19′ moyen.), masse des 2 plaques précédentes.

Les nombres ci-dessus et la présence des bandelettes hémitropes, visibles à travers g^1, semblent prouver que les échantillons du British Museum sont bien de l'*anorthite* et non du labradorite, comme l'avait cru Giesecke. Il est vrai que les bandelettes analogues observées sur les cristaux blancs de Höjden en Suède (p. 488) coupent l'arête pg^1 sous un angle beaucoup

L'eukrite de Hammerfest se compose de larges masses laminaires d'un *augite* brun et de plaques d'anorthite, d'un blanc grisâtre, offrant, à travers des lames excessivement amincies suivant leur base, deux séries de bandelettes hémitropes de largeurs différentes. J'ai trouvé en moyenne, sur une de ces lames, pour l'angle que la direction où se produit l'extinction maximum dans les deux séries fait avec l'arête *pg*¹ :

29° 7′30″ bandelettes étroites,
24°22′30″ bandelettes larges,

53°30′ somme des deux angles d'extinction.

La même arête coupe la direction où l'extinction *maximum* a lieu, à travers une lame parallèle au clivage *g*¹, sous un angle moyen de 32°7′30″.

Une analyse de M. Pisani a donné, pour la composition de l'anorthite de Hammerfest :

Silice....................	46,80
Alumine.................	35,20
Chaux.....	14,70
Magnésie................	0,73
Potasse et soude....... ...	1,76
Perte au feu...............	1,62
	100,81

Dans l'eukrite de Râdmansön, l'élément pyroxénique, d'un brun foncé, doit être rapporté, d'après ses clivages et ses caractères optiques, à une véritable *diallage*. M. Öberg

plus grand que celles dont il est ici question ; mais les échantillons de Bjernå (p. 489) et ceux d'Esmarkite montrent que cet angle est loin d'être constant dans les diverses variétés d'anorthite.

Ce qui donne surtout de l'intérêt aux parallelipipèdes provenant de Giesecke, c'est que j'ai rencontré sur une des plaques *g*¹ soumises au microscope, une plage qui offre un assemblage confus de petites baguettes d'anorthite, traversé par des inclusions opaques et transparentes, d'où *résulte* une structure tout à fait analogue à celle de certaines parties vi-

l'avait regardé comme un hypersthène alumineux, d'après une analyse qui lui a fourni : $\ddot{Si}$ 44,12 $\dot{Mg}$ 20,34 $\dot{Ca}$ 8,73 $\dot{Fe}$ 4,04 $\dot{Mn}$ 0,26 $\dddot{Fe}$ 6,45 $\dddot{Al}$ 11,90 $\dot{H}$ 4,72 = 100,56 (aucun hypersthène connu ne contient une aussi forte proportion de chaux).

L'élément feldspathique est une anorthite grisâtre, assez semblable à celle de Hammerfest, et montrant comme elle, à travers des lames très-minces parallèles à sa base, deux séries de bandelettes hémitropes de largeurs différentes.

Dans chacune de ces séries, la direction de l'extinction *maximum* coupe l'arête pg^1 sous des angles moyens de :

34°27'30"	bandelettes étroites,
26°35'	bandes larges,
61° 2'30"	somme des deux angles d'extinction.

L'angle avec la même arête est d'environ 34°30', pour l'extinction qui a lieu à travers des lames g^1 excessivement minces.

Une analyse de M. Öberg a donné, pour la composition de l'anorthite de Rådmansön :

Silice	43,89
Alumine	34,82
Oxyde ferrique	0,70
Chaux	18,63
Magnésie	0,45
A reporter...	98,49

treuses des grosses masses *météoriques* d'Ovifak, rapportées par M. Nordenskiöld, et où l'analyse accuse la présence d'une grande quantité d'anorthite. On est donc amené à se demander si ce ne serait pas de ces masses ou de masses analogues que Giesecke aurait détaché ses échantillons pendant les voyages qu'il fit au Groënland de 1806 à 1813. Grâce à l'obligeant concours de M. Nev. Maskelyne et à ses propres recherches, cette question pourra peut-être recevoir une réponse dans un avenir plus ou moins prochain.

Report...	98,49
Soude..................	1,47
Potasse..................	0,17
Perte au feu............ ..	0,69
	100,82

La *lépolite* est, comme on l'a admis jusqu'ici, une anorthite plus ou moins altérée à la surface. Des cristaux engagés dans la pyrrhotine de Tunaberg en Suède m'ont fourni des lames minces, parallèles au clivage basique, qui offrent au microscope, entre deux Nicols croisés, tantôt les larges bandes transversales *estompées*, à extinction très-ondulée, qu'on rencontre dans l'anorthite de Höjden, tantôt une masse à plages assez homogènes, traversées par quelques bandelettes verticales, très-étroites, hémitropes autour d'un axe normal à g^1. La direction où a lieu l'extinction maximum fait avec l'arête pg^1 un angle d'environ :

34°7'30" dans la masse dominante découpée en larges bandes parallèles ;

24°52'30" dans les bandelettes étroites, hémitropes.

Le même angle a été trouvé, en moyenne, de 25°37' 30" sur une lame p, passablement homogène, provenant d'un cristal engagé dans une masse saccharoïde verdâtre, pénétrée de pyrrhotine, de Lojo en Finlande; cette lame n'est traversée que par deux systèmes de fentes situés à 94 degrés l'un de l'autre et probablement parallèles aux faces g^1 et h^1.

Le clivage g^1 du cristal de Lojo m'a fourni des plaques minces divisées en deux séries de bandelettes de largeurs différentes, sensiblement parallèles à l'arête pg^1, et traversées par des fentes obliques, assez régulières, orientées à peu près suivant l'intersection g^1a^1. L'extinction *maximum* se fait, dans les deux systèmes de bandelettes, sui-

vant une direction qui coupe, en moyenne, l'arête pg^1 sous des angles de :

14°22′30″	bandelettes étroites,
27°30′	bandelettes larges.

M. Walmstedt a publié (¹) l'analyse suivante de l'anorthite de Tunaberg :

Silice	43,88
Alumine	36,28
Oxyde ferrique	0,19
Oxyde manganique	0,13
Chaux	19,20
	99,68
Densité	2,753

L'*Esmarkite* laminaire d'un vert bleuâtre, de Bamle en Norwége, que j'ai décrite il y a quelques années, comme une anorthite riche en silice (²), offre, à travers son clivage basique, deux séries de bandelettes hémitropes de largeurs très-différentes dont l'extinction *maximum*, généralement très-nette pour la série *large*, est très-imparfaite pour la série *étroite*.

L'angle que la trace du plan d'extinction sur p fait avec l'arête pg^1 varie notablement avec les échantillons, et il m'a toujours paru plus ou moins inégal dans les deux systèmes de bandelettes, malgré le soin avec lequel on a cherché à amincir la plupart des plaques, en les conservant normales à g^1. Les moyennes d'un très-grand nombre d'observations, faites sur une dizaine de lames très-minces, montrent que ce sont tantôt les bandelettes les plus étroites,

(¹) *Mineral-analytiska Studier*, par MM. Edvard Walmstedt et Emil Skölberg; Upsal, 1849.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVIII, année 1869.

[redacted]

tantôt les plus larges, dont l'extinction a lieu sous le plus grand angle. Ces moyennes ont offert les variations suivantes :

Bandelettes étroites.

14°52'; 19°32'; 20°51'; 22°37'; 23°28'; 23°55'; 24°55'; 25°31'; 32°37'; 35°

Bandelettes larges.

$\frac{31°52'}{46°44'}$; $\frac{23°8'}{42°40'}$; $\frac{26°38'}{47°29'}$; $\frac{26°25'}{49°2'}$; $\frac{26°28'}{49°56'}$; $\frac{29°12'}{53°7'}$; $\frac{25°32'}{50°27'}$; $\frac{31°39'}{57°10'}$; $\frac{18°30'}{51°7'}$; $\frac{15°}{50°}$

somme des deux angles d'extinction.

Les lames excessivement amincies parallèlement au clivage g^1 sont en général sillonnées par des fentes nettes correspondant au clivage p, et par des bandelettes étroites, hémitropes autour d'un axe parallèle à la grande diagonale de la base; ces bandelettes s'inclinent d'*arrière* en *avant*, et elles tracent sur g^1 des lignes qui font avec l'arête $g^1 p$ un angle de

$$\left\{\begin{matrix} 13°58' \\ 166°2' \end{matrix}\right. \left(\text{La forme connue } o^{\frac{7}{2}} \text{ donne } p\,o^{\frac{7}{2}} = \left\{\begin{matrix} 168°40' \\ 11°20' \end{matrix}\right.\right).$$

L'extinction *maximum* des bandelettes hémitropes apparaît, tantôt *avec*, tantôt *après* celle de la masse qu'elles découpent en bandes assez larges. Dans le dernier cas, l'angle que la trace sur g^1 du plan d'extinction maximum des larges bandes fait avec l'arête $g^1 p$ s'abaisse d'une manière anomale.

Cet angle, observé à travers vingt-trois plaques très-minces plus ou moins transparentes, à structure plus ou moins homogène, et à extinction plus ou moins parfaite, a fourni les valeurs suivantes :

23°35'?; 27°45'; 27°52'; 29°19'; 30°21'; 31°0'; 31°15'; 31°45'; 31°53'; 31°56'; 32°12'; 32°27'; 32°30'; 32°53'; 32°54'; 33°20'; 34°0' (lames composées de deux séries de bandes à extinction simultanée).

21°32′; 25°52′30″; 28°7′; 32°54′ (bandes larges représentant les masses dominantes).

33°4′; 33°20′; 33°40′; 39°10′ (bandelettes hémitropes étroites, intercalées dans les masses dominantes).

On voit, par les nombres qui précèdent, qu'à travers des lames parallèles à ses deux clivages principaux, l'Esmarkite présente à la fois de très-grandes analogies et seulement quelques différences avec les lames analogues de l'anorthite proprement dite. On peut donc la regarder comme une simple variété de cette espèce, ainsi que je l'avais déjà établi en 1869.

La *polyargite*, en petites masses laminaires roses, engagées dans le quartz de Tunaberg, ne paraît pas représenter un état d'altération de l'anorthite aussi avancé qu'on serait porté à le croire, d'après sa teneur en eau et sa cassure cireuse.

Parallèlement à la base, le clivage fournit des surfaces assez éclatantes, dures à user et recevant un bon poli. Des lames obtenues à l'aide de ce clivage et réduites à une épaisseur excessivement faible montrent au microscope deux séries de bandes hémitropes très-nettes, les unes larges, les autres plus étroites, dont le plan d'assemblage fait avec la direction de l'extinction maximum des angles de :

19°52′ à 20°35′ dans les bandes larges,
43°27′ à 41°52′ dans les bandelettes étroites.

63°19′ à 62°27′ somme des deux angles d'extinction.

Des plaques très-amincies suivant g^1 montrent des fentes nettes, très-fines, parallèles à la base, et des fentes plus larges, à bords éraillés, correspondant à des bandelettes excessivement étroites qui font, en moyenne, un angle de 15°20′ avec l'arête g^1p.

[redacted]

A $37^{\circ}30'$ de cette arête, apparaît l'extinction *maximum* de la masse, dont l'homogénéité est assez parfaite.

La *pyrrholite* de Tunaberg, qui se présente en masses laminaires d'un rose violacé, de petites dimensions, paraît à peine différente de la polyargite ; cependant sa structure est moins homogène. Des lames basiques très-minces n'éteignent la lumière polarisée qu'imparfaitement et par places, suivant une direction qui fait avec l'arête pg^1 un angle variant de 25 à 34 degrés.

Des lames très-amincies suivant g^1 offrent à l'intérieur les fentes ordinaires, parallèles au clivage p, et celles qui correspondent aux bandelettes hémitropes, excessivement étroites, de la polyargite.

L'*amphodélite* violacée de Tunaberg est une troisième substance analogue aux deux précédentes, mais qui semble résulter d'une altération plus profonde de l'anorthite. Quoique la cassure transversale ait un éclat cireux, elle possède encore un clivage net et assez facile, parallèlement auquel on peut obtenir des lames minces tendres à user, en grande partie transparentes, et à structure hétérogène. Au milieu d'une masse microcristalline, à peu près monoréfringente, et traversée par quelques fentes rectilignes qui paraissent correspondre au second clivage difficile g^1, on observe des plages biréfringentes plus ou moins étendues. Dans ces plages, l'extinction *maximum* tantôt nette, tantôt très-ondulée par suite de la présence de larges bandes *estompées*, analogues à celles de quelques lames d'anorthite de Höjden, se manifeste suivant une direction qui fait avec les fentes intérieures un angle variant de 22 à 34° et même à 42 degrés. Ces bandes estompées indiquent d'ailleurs que le clivage net de l'amphodélite correspond au clivage basique de l'anorthite.

La *Tankite*, malgré la netteté de ses cristaux, qui ont conservé leurs clivages p et g^1 [1], offre à peu près le même degré d'altération que l'amphodélite.

A travers des lames très-minces, parallèles à ces deux clivages, on ne voit au microscope, entre deux Nicols croisés, qu'une extinction très-imparfaite de petites plages disséminées dans une masse peu transparente et presque monoréfringente.

Les lames parallèles à p ne montrent ni fentes, ni bandelettes hémitropes; les lames parallèles à g^1 sont au contraires sillonnées par des fentes nettes qui indiquent la facilité avec laquelle peut encore s'obtenir le clivage basique.

MÉMOIRE SUR LA NOUVELLE MÉTHODE ALCOOMÉTRIQUE PAR LA DISTILLATION DES SPIRITUEUX ALCALISÉS;

PAR M. E.-J. MAUMENÉ.

L'Académie a entendu le 3 mai dernier un Rapport sur l'ébullioscope Vidal-Malligand, lu par M. P. Thenard au nom d'une Commission dont faisaient partie MM. Desains et Dumas. Je rapporterai seulement la dernière des conclusions de ce Rapport, parce qu'elle m'a conduit au travail dont j'ai l'honneur de soumettre les résultats à l'Académie.

Voici cette dernière conclusion :

« En conséquence, votre Commission déclare que l'ébullioscope de M. Malligand fournit le meilleur procédé connu jusqu'ici pour titrer l'alcool dans les vins, et elle

(1) Premier fascicule du tome II de mon *Manuel de Minéralogie*, Paris, 1874.

conclut à ce que l'Académie vote des remercîments à son auteur et l'insertion de son Mémoire au *Recueil des Savants étrangers.* »

Je ne viens pas discuter les conclusions de ce Rapport ; je désire seulement faire bien comprendre le motif qu'elles m'ont paru donner à de nouvelles recherches sur le titrage des vins par la distillation, procédé conseillé en 1823 par l'un des plus illustres Membres de l'Académie, Gay-Lussac, et employé depuis dans le monde entier comme une méthode certaine et d'une grande précision. S'il m'est permis de parler de moi-même, j'avais conservé pour la méthode de Gay-Lussac une confiance fondée sur d'innombrables analyses, dont un très-grand nombre avaient reçu des confirmations, directes ou indirectes, en une multitude de cas ; et j'avais recommandé cette méthode comme la meilleure dans les deux éditions de mon *Traité théorique et pratique du travail des vins.* C'était donc un véritable devoir, à mes yeux, envers la Science et envers le public, d'étudier le titrage de l'alcool par distillation, et de mesurer, plus rigoureusement qu'on ne l'avait encore fait, les influences capables d'introduire de l'erreur dans ce titrage.

Immédiatement je me suis mis à l'œuvre, et les résultats obtenus me paraissant de nature à intéresser l'Académie et le public, je m'empresse de les soumettre à leur jugement.

La méthode de Gay-Lussac suppose une élimination complète de tous les produits contenus, avec l'alcool, dans les vins, et une isolation parfaite de l'alcool dans les premiers produits de la distillation ; ou, si l'on veut plus de précision, une isolation de tout l'alcool accompagné d'une certaine quantité d'eau pure. Lorsque les vins sont peu riches, pas au delà de 0,11 à 0,12 d'alcool en volume, l'illustre chimiste affirme cette isolation dans le premier tiers distillé ; quand la richesse alcoolique est plus grande,

il est bon de pousser la distillation à moitié; mais, avec cette précaution, le liquide distillé contient tout l'alcool du liquide primitif; cet alcool est uniquement mêlé avec de l'eau pure, et l'alcoomètre en indique immédiatement la quantité, si la température du mélange est + 15°. Pour d'autres températures, on doit faire une correction toute préparée dans les Tables dressées par Gay-Lussac et Collardeau.

Pendant longtemps la méthode de Gay-Lussac a rempli le but proposé, dans l'industrie ou même dans les laboratoires, sans exciter aucune plainte : son exactitude était considérée comme atteignant le $\frac{1}{5}$ de degré, elle donnait la teneur en alcool à moins de 0,01 de cet alcool. Dans ces derniers temps, elle a paru ne pas suffire et le Rapport fait à l'Académie porte à lui préférer l'ébullioscope Vidal-Malligand.

Les causes de cette infériorité méritaient d'être recherchées.

II. Lorsqu'on étudie les vins, on ne tarde pas à y reconnaître la présence d'autres matières volatiles que l'alcool ordinaire $C^4H^6O^2$. On y trouve :

1° D'autres alcools : les alcools propylique, butylique, amylique, etc.;

2° Des éthers dont la présence n'a pas été démontrée directement, mais indirectement par des essais synthétiques dont j'ai fait connaître les résultats à l'Académie, et dont l'accord, avec ses propres expériences, a été reconnu par M. Dumas;

3° De l'aldéhyde éthylique, et peut-être ceux des équivalents plus élevés.

4° Des acides volatils au premier rang desquels figure l'acide acétique et les homologues propylique ou propionique, etc.

Ces acides sont liquides à la température ordinaire.

Mais il existe dans les vins, souvent en quantité très-

notable, un acide gazeux bien connu, l'acide carbonique, congénère inséparable de l'alcool dans la fermentation vineuse, et dont le rôle a une importance que j'ai, le premier, signalée (dans mon Traité, 1874, p. 103).

Ces matières ont-elles une influence appréciable sur la densité du produit de la distillation des vins ? C'est ce que j'ai examiné, comme je vais en rendre compte.

III. — Influence des alcools.

Jusqu'à présent nous ne possédons aucune donnée numérique précise de la quantité de ces alcools ; mais il paraît certain que cette quantité n'atteint pas le dix-millième de l'alcool ordinaire. La différence de densité de ces alcools avec cet alcool est assez faible pour n'être aucunement appréciable dans les proportions où les vins en contiennent. C'est ce que l'expérience confirme.

J'ai ajouté, dans des liquides alcooliques formés d'alcool ordinaire et d'eau pure, une quantité de ces alcools égale au millième de l'alcool ordinaire. Dans aucun cas, je n'ai pu apprécier la moindre différence. Voici les résultats :

Densité des liquides composés d'alcool ordinaire et d'eau pure (à + 15°).

	A 10 centièmes.	A 20 centièmes.	A 30 centièmes.
Sans addition	0,986691	0,976301	0,965689
Avec 1 millième d'alcool propylique.	0,986692	0,976304	0,965687
Avec 1 millième d'alcool amylique..	0,986690	0,976303	0,965686
Avec 1 millième d'alcool butylique..	0,986694	0,976296	0,965688

Il est donc bien certain que ces alcools ne peuvent apporter aucun trouble dans l'évaluation de la densité alcoolique du produit de la distillation des vins [1].

---

[1] J'ai employé des alcools obtenus par distillation fractionnée d'une

IV. — INFLUENCE DES ÉTHERS.

D'après les probabilités les plus admissibles, la proportion des éthers est encore inférieure à celle des alcools. Un seul paraît exister en *traces* appréciables, c'est l'éther acétique ; mais bien certainement sa quantité n'arrive pas au terme indiqué tout à l'heure pour les alcools d'équivalent supérieur, à un dix-millième de l'alcool du vin. Or la densité de cet éther, bien que sensiblement plus grande que celle de l'alcool, 0,89 au lieu de 0,795, ne peut faire accuser un changement véritablement appréciable dans la densité du liquide distillé des vins. J'en ai fait l'essai ; voici les résultats :

Densité des liquides composés d'alcool ordinaire et d'eau pure (à + 15°).

A. LIQUIDES ARTIFICIELS.

	A 10 centièmes.	A 20 centièmes.	A 30 centièmes.
Sans addition	0,986691	0,976301	0,965689
Avec 1 millième d'éther acétique	0,986691	0,976300	0,965687
Avec 2 millièmes d'éther acétique	0,986693	0,976303	0,965688

B. LIQUIDES DISTILLÉS DES VINS (BLANCS ET ROUGES).

	A 10 centièmes.	A 20 centièmes.	A 30 centièmes.
Sans addition	0,986679	0,976314	0,965673
Avec 1 millième d'éther acétique	0,986682	0,976318	0,965672
Avec 2 millièmes d'éther acétique	0,986680	0,976321	0,965676

L'éther était d'une grande pureté ; 600 grammes au moins sur 628 ont bouilli constamment de 71 à 72 degrés ($0^m,7614$) presque sans variation [1].

Je n'ai pas cru devoir faire d'expériences avec d'autres éthers.

---

masse de 4 kilogrammes d'alcool amylique brut du commerce. Ces corps offraient le point d'ébullition normal à 1 degré près, en plus ou en moins : j'ai cru pouvoir m'en contenter pour cette étude.

[1] Théoriquement, la présence de l'éther devrait accuser des différences notables ; je n'ai pu en saisir de réelles.

V. — Influence de l'aldéhyde éthylique $C^4H^4O^2$.

Ce composé existe fréquemment dans les vins; on peut dire *toujours* dans ceux qui ont subi des aérages nombreux (soutirages, etc.), et dont l'acide carbonique a presque entièrement disparu. L'absorption de l'oxygène de l'air, devenue très-facile, occasionne presque immédiatement une formation d'aldéhyde. On peut constater aisément sa présence en agissant comme je l'ai indiqué dans mon *Traité des vins* (2e édition, p. 93).

L'aldéhyde a une densité de 0,790 à + 18°; 0,800 à zéro. C'est presque exactement la densité de l'alcool. Il est donc impossible de trouver une différence tant soit peu notable entre un liquide alcoolique pur et le même liquide additionné d'une proportion d'aldéhyde, même très-supérieure à celle dont les vins les plus oxydés peuvent être chargés. Il m'a semblé tout à fait inutile de faire une seule expérience à ce sujet.

Rien n'annonce jusqu'à présent l'existence d'autres aldéhydes. Même en supposant cette existence, qui est assez vraisemblable, il est bien certain que la proportion de ces corps est très-faible. Je ne crois pas devoir m'y arrêter.

VI. — Influence des acides acétique, propionique, etc.

Nous arrivons à une catégorie de substances dont le rôle n'est plus aussi négligeable. Les acides $C^nH^nO^4$ existent dans les vins. L'acide acétique y est très-fréquent; son existence paraît même inévitable à quelques chimistes; il serait un résultat nécessaire de la fermentation elle-même et non de l'oxydation successive de l'alcool. Cette opinion me paraît mal fondée; mais il est impossible de lui refuser toute vraisemblance, et en tout cas il faut bien le dire, que ce soit par l'une ou par l'autre cause, les vins

renferment très-souvent de l'acide acétique. La proportion de cet acide, en le supposant seul, atteint communément le $\frac{1}{8}$ du poids de l'alcool, au moins; elle est parfois le *double* de ce poids; la densité des deux corps n'est pas très-rapprochée, comme pour les précédents. Au lieu de 0,7947 pour l'alcool, on a 1,074 pour l'acide, et il est bien clair que la détermination du titre alcoolique peut être fortement influencée par une quantité d'acide assez faible. J'ai donc examiné très-attentivement cette partie du sujet, et, comme on pouvait s'y attendre d'après ce qui précède, j'ai trouvé des différences très-dignes d'attention.

On peut d'abord calculer l'influence d'une proportion donnée d'acide acétique sur la densité d'un liquide hydro-alcoolique de composition voulue. Pour plus de simplicité, nous admettrons que l'acide se mêle au liquide sans contraction ni dilatation. Prenons un liquide hydro-alcoolique au dixième :

D'après Gay-Lussac la densité de ce liquide, à + 15°, est 0,9867, d'après Pouillet 0,9866.

En prenant la moyenne des deux densités, 10 centimètres cubes du liquide pèsent $9^{gr},8665$; si nous ajoutons de l'acide acétique $C^4H^4O^4$, $\frac{1}{10}$ du volume de l'alcool ou $0^{cc},1$, le volume devient $10^{cc},1$ et le poids

$$9,8665 + 0,1074 = 9^{gr},9739;$$

la densité

$$\frac{9,9739}{10,1} = 0,9875.$$

D'après cette densité, le titre alcoolique serait évalué par Gay-Lussac à $9^c,26$, par Pouillet à 9,25, tandis qu'en tenant compte de l'augmentation de volume, il est encore $9^c,901$.

L'acide ferait donc commettre une erreur de 0,641 sur 9,901 ou

$$\frac{0,641}{9,901} = \frac{6,474}{100,000} = \frac{1}{15,447}.$$

Une telle erreur est inadmissible. Elle suffirait à expliquer les défauts, jusqu'ici vaguement entrevus, de la méthode de titrage alcoolique recommandée par Gay-Lussac, la distillation. Elle obligerait à abandonner cette méthode si les vins contenaient souvent une dose d'acide égale à celle qui nous occupe. Elle justifierait presque à elle seule, et *a priori*, la préférence attribuée à l'ébullioscope Vidal-Malligand par le Rapport à l'Académie.

Mais cette erreur soulève deux questions :

1° Les vins renferment-ils, non pas fréquemment, mais de temps en temps, une dose d'acide acétique égale au $\frac{1}{10}$ du volume de l'alcool, ce qui est moins du $\frac{1}{9}$ du poids $\frac{1}{9,3147}$?

2° La distillation fait-elle passer tout cet acide avec l'alcool dans la première moitié du liquide qu'elle produit?

Sur la première question, nous pouvons répondre : oui, les vins renferment assez souvent une dose d'acide égale à celle dont nous parlons. Il n'est même pas très-rare de trouver, non pas dans des vins altérés, oxydés, mais dans des vins de qualité très-supérieure, une dose de $1\frac{1}{2}$ dixième (au lieu de $\frac{1}{10}$) du volume de l'alcool, ce qui est moins du $\frac{1}{5}$ du poids $\frac{1}{4,9235}$.

J'ai eu plusieurs fois dans les mains des vins de diverses régions, de France et d'Espagne, contenant cette dose d'acide. Elle est sensible au goût, et même à l'odorat, quand les vins sont vieux; elle ne l'est pas dans certains vins jeunes, alcooliques et savoureux, de haute qualité.

Sur la deuxième question, nous pouvons affirmer, *a priori*, que la distillation poussée au tiers, ou même à la moitié du volume du vin, suivant le conseil de Gay-Lussac, ne fait certainement pas vaporiser la totalité de l'acide acétique avec la totalité de l'alcool, mais nous ne pouvons rien

dire de plus. Essayer de résoudre la question par le calcul n'est pas possible ; on ne possède pas encore des éléments suffisants relatifs à la distillation des liquides mélangés. Nous ne pouvons pas la résoudre mieux par des expériences connues. Un chimiste a prétendu pouvoir faire passer tout l'acide à la distillation en renouvelant plusieurs fois l'eau du dernier résidu. Cette assertion, dont on ne saurait tirer parti pour notre objet, n'est même pas exacte, comme on le verra plus loin.

Il était, comme on peut le voir, de la plus haute importance de chercher la solution de cette question par des expériences nouvelles. Voici la marche que j'ai cru devoir suivre et les résultats que j'ai obtenus :

Une première condition était à remplir : ne laisser perdre aucun des produits volatils chassés des vins par la distillation.

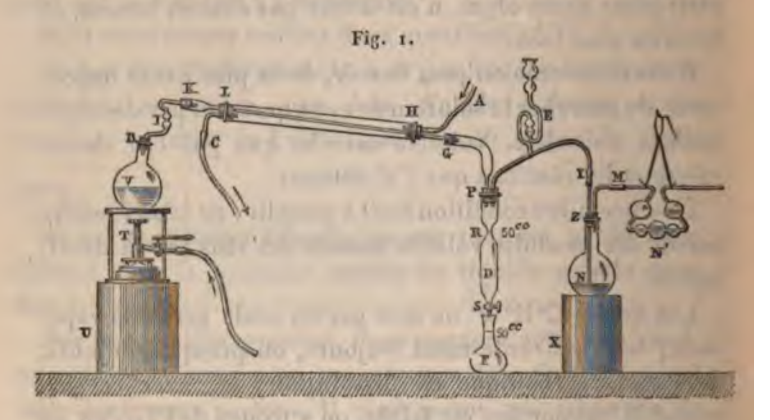
Les acides $C^n H^n O^4$ ne sont pas les seuls produits vaporisés; les vins renferment toujours, ou presque toujours, de l'acide carbonique en dissolution; et, avec ce gaz, quand la proportion est faible, on y trouve de l'air, ou au moins une certaine partie de ses éléments, oxygène et azote, c'est-à-dire en somme trois gaz, dont le dégagement est complet en quelques secondes, ou quelques minutes, d'ébullition. Mais ces gaz ne se dégagent pas sans entraîner une vapeur alcoolique d'assez grande richesse, puisque c'est la première formée : il est donc essentiel de prendre les précautions convenables pour ne laisser échapper aucune trace de l'alcool ainsi entraîné; le moyen est bien simple: il suffit de forcer les gaz distillés à traverser des appareils d'absorption. L'acide carbonique, par exemple, est absorbé bien facilement par une solution de soude caustique; au moment de cette absorption, il abandonne la vapeur alcoolique, et celle-ci ne peut manquer d'être absorbée dans une dissolution suffisamment aqueuse. On peut *ensuite extraire* cet alcool par une distillation des

eaux alcalinisées et mesurer sa proportion, en agissant comme à l'ordinaire.

Voici l'appareil dans lequel tous ces *desiderata* sont obtenus :

Le ballon alambic V, de capacité variée, 500 à 2500 centimètres cubes, est placé, avec les précautions ordinaires (le dessin les indique), sur un bec de gaz à couronne T porté

Fig. 1.



par un support U; un bouchon de caoutchouc B le ferme et laisse passer la vapeur dans le contour d'un tube à deux boules I, lié par un deuxième bouchon K de caoutchouc au condenseur LH, où de l'eau froide est continuellement amenée par un tube A, pour sortir par un autre tube C. La vapeur hydro-alcoolique condensée dans le tube KG coule par un tube courbé GP, dans la pipette graduée PRDS où le liquide provenant de sa condensation est recueilli, par doses de 50 centimètres cubes, dans une série de fioles, ou de petits flacons, où on le conserve pour l'étude. Les gaz condensés et saturés de vapeur passent par les tubes PY, YN, dans la solution de soude caustique N (de D 1050 à 1100), et de là dans un tube à boules contenant une solution N' plus concentrée (D = 1200 environ). Le plus souvent même, il est bon d'employer

entre N et N′ une petite éprouvette dite *à dessécher*, dans laquelle une certaine dose de soude est contenue par du verre cassé ou de la brique en grains, de la pierre ponce, etc.

Une distillation faite dans cet appareil peut être menée presque aussi rapidement que dans l'alambic ordinaire. En effet, aussitôt que le liquide assemblé en D va atteindre le trait R, sommet de la capacité 50 centimètres cubes, on peut suspendre l'ébullition en fermant presque entièrement le feu de la couronne T, recueillir exactement 50 centimètres cubes dans la fiole F sans toucher aucun bouchon, et rien que par l'ouverture et la fermeture du robinet de verre S l'écoulement est rapide, l'air nécessaire entrant aisément par le tube E. On peut rouvrir de suite le robinet à gaz et continuer, sans interruption, la distillation jusqu'à la fin, c'est-à-dire jusqu'à la vingtième fraction de 50 centimètres cubes laissée comme résidu dans le ballon alambic. (On peut même ne pas modérer le feu, recueillir les fractions de 50 centimètres cubes, etc., etc.)

J'ai soumis à cette distillation fractionnée des vins rouges et blancs, de diverses qualités, et des liquides hydro-alcooliques composés de manière à offrir les richesses extrêmes des vins, de 10 à 30 centièmes en volume. Chaque fraction a été portée soigneusement à $+15°$ et sa densité prise dans un flacon au $\frac{1}{2}$ milligramme (le flacon renfermant 35 à 40 grammes d'eau); en même temps la richesse était mesurée toujours à la température $+15°$ par l'emploi des alcoomètres, parfois au moyen de l'ébullioscope Vidal-Malligand. Enfin la richesse acétique de chaque dose était évaluée en mesurant 40 centimètres cubes, au moins, de ce qui restait de chacune, ajoutant 2 ou 3 gouttes d'une bonne solution de tournesol et neutralisant par une solution de potasse ou de soude titrée. J'ai pu constater ainsi, d'une manière très-sûre, la présence fréquente de l'acide acétique (ou d'autres acides volatils) dans les vins, même de haute qualité commerciale, et j'ai mesuré du même coup l'in-

fluence de cet acide acétique sur l'exactitude du titrage alcoolique fondé sur les densités.

Voici d'abord les résultats obtenus avec des vins naturels sans aucune addition.

I. — Vins rouges.

1° *Vin de Carcassonne à* 0fr,60 *le litre dans le commerce de détail à Paris.*

Fractions de 50cc du produit de distillation	Densités à + 15°	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par litre).
1......	0,92905	53	0,540
2......	94480	44,5	1,067
3......	96120	33,67	1,173
4......	97190	24,2	1,387
5......	98230	14,0	1,493
6......	98850	8,5	1,544
7......	99487	3,5	1,589
8......	99750	1,67	1,652
9......	99960	0,32	1,733
10......	99986	0,01	1,813
11......	1,00012	»	1,920
12......	»	»	2,006
13......	»	»	2,134
14......	»	»	2,672

Les dix premières fractions alcooliques réunies essayées à l'ébullioscope donnent 9c,5.

La teneur en acide acétique est à très-peu près 1gr,399 par litre ou 0,6995 dans les dix fractions; 0gr,6995 représentent 0cc,6513. On a donc, la densité moyenne des dix fractions étant 0,976958,

1000cc	du liq. hydro-alcooliq. pèsent	976gr,958
1,3026	d'acide acétique	1,399
998,6974	du liq. hydro-alcoolique pur.	975,559

correspondant à 19,32.

La densité de ce liquide pur est donc $\frac{975,559}{998,697} = 0,9766$, ce qui représente $19^c,67$; l'alcoomètre indique 19,6.

La diminution du titre produite par l'acide acétique est ainsi

$$\frac{0,35}{19,67} = \frac{1}{56,20} = \frac{0,1779}{100,000}.$$

2° *Vin des environs de Chagny* (Bourgogne) *à* $1^{fr},20$ *le litre à Paris.*

actions de 50^{cc} du produit de distillation	Densités à + 15°	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par litre).
1......	0,92074	56,93	0^{gr},820
2......	93982	47,32	0,947
3......	95703	36,76	1,036
4......	96985	26,85	1,098
5......	98023	15,97	1,109
6......	98901	7,92	1,143
7......	99422	3,98	1,164
8......	99752	1,67	1,185
9......	99941	0,39	1,202
10......	99992	0,05	1,218
11......	1,00011	»	1,254
12......	»	»	1,298
13......	»	»	1,340
14......	»	»	1,385
15......	»	»	1,434
16......	»	»	1,482
17......	»	»	1,526
18......	»	»	1,567
19......	»	»	1,614

Les dix premières densités donnent une moyenne de 0,974875, représentant 21,477.

L'acide moyen est, pour les mêmes fractions, $1^{gr},092$ par litre, ce qui conduit à :

1000^{cc}	du liquide distillé pèsent.....	$974^{gr},775$
1,0168	d'acide acétique............	1,092
999,9832	du liq. hydro-alcoolique pur...	973,683

La densité de ce liquide est $\frac{973,863}{998,9832} = 0,974674$.

Cette densité correspond à 21,570, dont la moitié est 10,785.

L'alcoomètre indique 10,7; l'ébullioscope 10,6.

La diminution du titre est $\frac{0,093}{21,570} = \frac{1}{23,19} = \frac{0,4311}{100,0000}$ ou un peu moins de $\frac{1}{2}$ centième.

3° *Vin de Bordeaux* (Podensac).

Fractions de 50^{cc} du produit de distillation.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par litre).
1......	0,92817	53,35	0,453
2......	0,94486	44,02	548
3......	0,95916	34,60	637
4......	0,97007	25,22	725
5......	0,97969	15,61	814
6......	0,98772	8,37	903
7......	0,99478	2,94	989
8......	0,99737	1,16	1,077
9......	0,99878	0,28	1,166
10......	0,99909	0,106	1,255
11......	0,99993	0,046	1,340
12......	1,00012	»	1,429
13......	»	»	1,518
14......	»	»	1,604
15......	»	»	1,694
16......	»	»	1,780
17......	»	»	1,866
18......	»	»	1,957
19......	»	»	2,046

Les dix premières densités donnent une moyenne de 0,975889, correspondant à 19,511, dont la moitié est 9,755.

L'alcoomètre indique 9,67; l'ébullioscope 9,6.

L'acide moyen est, pour les mêmes fractions, $0^{gr},8567$, ce qui conduit à

1000^{cc}	du liquide distillé pèsent....	$975^{gr},889$
0,7977	d'acide acétique...........	0,8567
999,2023	du liquide hydro-alcoolique.	975,0323

La densité de ce liquide pur est donc $\frac{975,032}{999,202} = 0,97581$ représentant 19,590.

La diminution du titre est $\frac{0,079}{19,590} = \frac{1}{24,797} = \frac{0,4033}{100,0000}$ ou encore un peu moins de ½ centième.

4° *Vin du commerce à Paris*, $0^{fr},70$ *le litre.*

Fractions de 50^{cc} du produit de distillation.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par litre).
1......	0,92368	55,5	0,452
2......	0,94124	46,53	0,501
3......	95784	36,52	0,546
4......	97150	24,6	0,592
5......	98152	14,68	0,646
6......	98957	7,7	0,704
7......	99474	3,62	0,806
8......	99800	1,67	0,883
9......	99910	0,60	0,919
10......	99972	0,187	1,028
11......	1,00012	»	1,086
12......	14	»	1,208
13......	17	»	1,359
14......	21	»	1,450
15......	33	»	1,560
16......	40	»	1,661

Fractions de 50^cc du produit de distillation.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par litre).
17......	40	»	1,758
18......	7	»	1,866 (¹)
19......	0,99990	»	1,057 (²)
20......	1,00035	»	1,359
21......	1,00045	»	2,028

Le nombre des fractions distillées a pu être porté à vingt et une par suite de deux additions de 50 centimètres cubes eau pure; la première après la dix-septième fraction, ce qui étendait les 150 centimètres cubes restants de $\frac{1}{3}$; la seconde après la dix-huitième, ce qui étendait les 150 centimètres cubes du nouveau résidu, représentant 112,5 du précédent de 37,5 + 50 = 87,5 eau ou 43,75 pour 100. La première addition a eu peu d'influence sur le dégagement de l'acide acétique; mais la seconde en a eu une très-grande; elle a fait tomber la teneur de 1,866 à 1,057. Cette teneur est remontée seulement à 1,359 dans la fraction suivante et a repris son équilibre dans la vingt et unième. Ces faits montrent, comme je l'ai dit plus haut, quelles précautions il faut prendre lorsqu'on veut extraire l'acide acétique par des additions d'eau.

La totalité de l'acide acétique ne dépasse pas $0^{gr},978$ dans le produit distillé. Il en reste un peu dans le résidu.

Les dix premières densités ont une moyenne de 0,975691 représentant $20^c,58$. L'acide moyen est, pour les mêmes fractions, $0^{gr},7056$ par litre, ce qui conduit à :

1000^{cc}	du liquide distillé pèsent......	$975^{gr},691$
0,657	d'acide......................	0,7056
999,343	du liquide hydro-alcoolique pur.	974,9856

(¹) Après addition de 50^{cc} d'eau dans le ballon.

(²) Après deuxième addition de 50^{cc} d'eau distillée dans le ballon.

La densité de ce liquide pur est donc

$$\frac{974,9854}{999,343} = 9756,15 \text{ représentant } 20^c,63,$$

dont la moitié est $10^c,315$.

L'alcoomètre indique 10,3; l'ébullioscope 10,45.

Avant d'aller plus loin, je dois faire une remarque sur l'emploi des densités pour mesurer les richesses alcooliques.

Plusieurs physiciens distingués ont établi le rapport des densités aux richesses avec une grande précision. Gay-Lussac a mis la dernière main aux recherches nécessaires, et l'on sait par les études de Pouillet combien les chiffres donnés par cet illustre savant sont exacts. La Table des densités correspondant à chaque centième de richesse a été recalculée par M. Ruau ([1]), d'après les relations des richesses et des degrés Cartier, établies par Gay-Lussac. Cette Table présente des différences nombreuses avec celle dont Collardeau, le calculateur de Gay-Lussac, a communiqué tous les chiffres ([2]). Elle contient, en outre, quelques erreurs (d'impression), dont il importe de la débarrasser. Voici cette table, dont j'ai refait tous les calculs en suivant la méthode de Ruau, c'est-à-dire sur la base même employée par Gay-Lussac. Les densités occupent la première colonne à gauche.

Il m'a paru nécessaire de joindre à ces nombres tous les autres nombres qui en découlent et ont une grande utilité dans la pratique; le poids de 1 litre, ou 1000 centimètres cubes, des mélanges hydro-alcooliques purs, à $+15°$; la teneur pondérale en alcool, de 1 litre de ces mélanges, et

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 350.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII p. 925.

de 1 kilogramme des mêmes; la teneur pondérale en eau, aussi pour 1 litre et 1 kilogramme.

Ces calculs ont été faits en tenant compte de la contraction indiquée d'abord par Ure [1] et constatée depuis par tous les physiciens.

Mais la mesure exacte de cette contraction m'a paru devoir être l'objet d'un nouveau calcul. Tous les auteurs qui en ont fait l'étude ont commis une même erreur dont je dois parler.

Rudberg, qui a, le premier, mesuré la contraction de plusieurs mélanges et donné le calcul de cette contraction, employa la formule

$$C = e + c\,\frac{u}{U},$$

dans laquelle C est la contraction d'un mélange fait avec un volume u (contracté) de v volumes d'alcool anhydre et V volumes d'eau avec une quantité nouvelle de W volumes d'eau; e la contraction observée; c la contraction effectuée par le premier mélange $v + V$ [2].

Pouillet a donné plus tard [3] deux formules pour rapporter la contraction à la somme des volumes d'eau et d'alcool avant la contraction ou après cette contraction, c'est-à-dire au volume du mélange non contracté, et au volume de ce mélange contracté. Il désigne la contraction par ψ dans le premier cas et ψ' dans le second, et donne les formules

$$\psi = \frac{s - z}{s} = \frac{v(1-a) - 100(1-d)}{v(1-a) + 100d},$$

$$\psi' = \frac{s - z}{z} = \frac{s}{z} - 1 = \frac{v(1-a)}{100} - (1-d),$$

dont la seconde est identique à celle de Rudberg.

---

(1) *Chemical Essays de Parkes*, Londres, 1815, t. II, p. 444.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVIII, p. 33.

(3) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXX.

Cette formule a été conservée par M. Ruau [1] et par M. V. Baumhauer [2].

Il est facile de voir que ces quatre physiciens ont commis une même erreur, et il importe de la rectifier.

La somme s des volumes d'eau et d'alcool est, et doit être, dans un mélange donné, la somme de volumes non contractés. Lorsqu'on parle d'un mélange à 58 centièmes d'alcool par exemple, 100 litres de ce mélange contiennent 58 litres d'alcool et 42 litres d'eau après contraction.

Mais, lorsque Pouillet calcule cette somme, en écrivant

$$v + \frac{100\,d - va}{1},$$

le volume de l'eau n'est pas le volume complémentaire $100 - v$; c'est un volume très-différent, fonction de la contraction, tandis que celui de l'alcool ne dépend de cette contraction en aucune sorte. On devrait avoir le volume d'eau $100 - 58 = 42$; on a

$$\frac{100 \times 0{,}9176 - 58 \times 0{,}7940}{0{,}99913} = 45{,}798$$

ou cet autre volume

$$\frac{100 \times 0{,}9185 - 58 \times 0{,}7947}{1{,}0000} = 45{,}757,$$

c'est-à-dire le volume réel 42 augmenté de la contraction 3,798 ou 3,757.

Il convient de calculer la contraction de la manière suivante. Soient

A volumes d'alcool dans le mélange non contracté;
100 — A volumes d'eau dans le même mélange;

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 350.
[2] *Mémoire sur la densité, etc., de l'alcool*. Amsterdam, 1860.

[redacted]

D la densité du mélange non contracté à $+15^\circ$;
D′ la densité du mélange contracté à $+15^\circ$;
C la contraction en centièmes du mélange non contracté.

On a

$$(1)\qquad A\times 0,7940+(100-A)\,0,99913=100\,D,$$
$$(2)\qquad A\times 0,7940+(100-A)\,0,99913+c\times D=100\,D'.$$

Retranchant (1) de (2), il vient

$$c\times D=100\,D'-100\,D,$$
$$c=\frac{100\,D'-100\,D}{D}=100\frac{D'}{D}-100.$$

On trouve, avec cette formule, pour le mélange à 58 centièmes d'alcool,

$$c=42,66,$$

au lieu de 37,6 donnés par la formule de Rudberg ou Pouillet, c'est-à-dire que la contraction rapportée à 1000 volumes du mélange contracté est 42,66; en d'autres termes, pour obtenir 1000 litres de mélange contracté, à 58 centièmes d'alcool, il faut faire $1042^{\text{lit}},66$ avec l'eau et l'alcool non contractés. Il faut employer

	lit 604,7428	d'alcool.....	58
	437,9172	d'eau	42
	1042,6600		100
La contraction sera	42,66		
Et laissera.........	1000,0000	de mélange contracté.	

Les contractions indiquées dans ma Table sont calculées d'après la même formule. Voici cette Table complète :

mposition des mélanges d'alcool et d'eau à la température de + 15°.

… DES MÉLANGES à + 15°	ALCOOL			EAU EN POIDS		CONTRACTION pour 1 volume contracté
	EN POIDS		en volume.			
en grammes ou poids de 1 litre.	dans 1 litre.	dans 1 kilogr.	Degré alcoométr.	dans 1 litre.	dans 1 kilogr.	$\frac{D'}{D} - 1.$
gr	gr	gr		gr	gr	cc
999,130	0,000	0,000	0	999,130	100,000	0,000
997,631	7,982	8,001	1	989,649	991,999	0,523
996,133	15,889	15,950	2	980,244	984,040	1,071
994,734	23,863	23,989	3	970,871	976,011	1,787
993,335	31,836	32,050	4	961,499	967,950	2,397
992,036	39,825	40,145	5	952,211	959,855	3,162
990,668	47,827	48,278	6	942,841	951,722	3,930
989,438	55,841	56,437	7	933,597	943,563	4,700
988,240	63,874	64,634	8	924,366	935,366	5,571
986,940	71,914	72,865	9	915,026	927,135	6,355
985,741	79,980	81,137	10	905,761	918,863	7,304
984,642	88,059	89,432	11	896,583	910,568	8,227
983,444	96,149	98,219	12	887,295	901,781	9,118
982,444	104,275	106,138	13	878,169	893,862	10,219
981,345	112,666	114,808	14	868,679	885,192	11,220
980,346	120,568	122,986	15	859,778	877,014	12,330
979,347	128,749	131,462	16	850,598	868,538	13,444
978,348	136,953	139,976	17	841,395	860,024	14,563
977,349	145,161	148,525	18	832,188	851,475	15,685
976,450	153,413	157,113	19	823,037	842,887	16,919
975,352	161,667	165,753	20	813,685	834,247	18,053
974,451	169,957	174,413	21	804,494	825,587	19,295
973,352	178,232	183,112	22	795,120	816,888	20,335
972,353	186,543	191,847	23	785,810	808,153	21,482
971,254	194,853	200,620	24	776,401	799,380	22,530
970,255	203,202	209,432	25	767,053	790,568	23,688
969,156	211,548	218,282	26	757,608	781,718	24,745
968,157	219,935	227,169	27	748,222	772,831	25,912
967,058	228,318	236,150	28	738,740	763,850	26,979
965,959	236,719	245,061	29	729,240	754,939	28,051
964,860	245,138	254,066	30	719,722	745,934	29,127
963,661	253,549	263,110	31	710,112	736,890	30,100
962,462	261,976	272,194	32	700,485	727,816	30,979
961,263	270,421	281,318	33	690,842	718,682	32,061
959,964	278,852	290,482	34	681,112	709,518	32,940
958,565	287,270	299,687	35	671,295	700,313	33,716
957,166	295,700	308,933	36	661,466	691,067	34,494
955,868	304,175	318,219	37	651,693	681,781	35,420

Composition des mélanges d'alcool et d'eau à la température de + 15° (suite).

DENSITÉ DES MÉLANGES à + 15°		ALCOOL			EAU EN POIDS		CONTRACTION pour 1 volume contracté
rapportée à celle de l'eau à 15°.	en grammes ou poids de 1 litre.	EN POIDS dans 1 litre.	EN POIDS dans 1 kilogr.	en volume. — Degré alcoométr.	dans 1 litre.	dans 1 kilogr.	$\frac{D'}{D} - 1.$
	gr	gr	gr		gr	gr	cc
9553	954,469	312,633	327,547	38	641,836	672,453	36,170
9538	952,970	321,071	336,916	39	631,899	663,084	36,851
9523	951,471	329,521	346,328	40	621,950	653,672	37,530
9507	949,973	337,982	355,781	41	611,991	644,219	38,220
9491	948,274	346,383	365,277	42	601,891	634,723	38,692
9474	946,576	354,792	374,816	43	591,784	625,184	39,165
9457	944,877	363,209	384,398	44	581,668	615,602	39,642
9440	943,179	371,634	394,023	45	571,545	605,777	40,117.
9422	941,380	380,027	403,691	46	561,353	596,309	40,388
9403	939,482	388,385	413,403	47	551,097	586,597	40,745
9385	937,683	396,790	423,160	48	540,893	576,840	41,115
9367	935,885	405,202	432,962	49	530,683	567,038	41,490
9348	933,987	413,576	442,807	50	520,411	557,193	41,753
9329	932,088	421,955	452,698	51	510,133	547,302	41,918
9309	930,090	430,292	462,635	52	499,798	537,365	42,173
9289	928,092	438,632	472,617	53	489,460	527,383	42,327
9268	925,994	446,927	482,646	54	479,067	517,354	42,370
9248	923,995	455,271	492,720	55	468,724	507,280	42,525
9227	921,997	463,568	502,842	56	458,429	497,158	42,563
9206	919,799	471,866	513,010	57	447,933	486,990	42,613
9185	917,701	480,164	523,225	58	437,537	476,775	42,657
9163	915,603	488,411	533,431	59	427,192	466,569	42,581
9141	913,305	496,656	543,801	60	416,649	456,199	42,520
9118	911,007	504,899	554,221	61	406,108	445,779	42,448
9096	908,809	513,085	564,569	62	395,724	435,431	42,263
9072	906,411	521,267	575,090	63	385,144	424,910	42,076
9049	904,213	529,446	585,532	64	374,767	414,468	41,888
9027	901,914	537,623	596,090	65	364,291	403,910	41,701
9003	899,517	545,793	606,764	66	353,724	393,236	41,512
8980	897,219	553,901	617,353	67	343,318	382,647	41,206
8956	894,821	562,002	628,061	68	332,819	371,939	40,899
8931	892,323	570,098	638,892	69	322,225	361,108	40,591
8907	889,923	578,122	649,630	70	311,801	350,370	40,160
8882	887,427	586,139	660,493	71	301,288	339,507	39,733
8856	884,830	594,082	671,408	72	290,748	328,592	39,181
8831	882,332	602,081	682,375	73	280,251	317,625	38,751
8805	879,734	610,706	694,194	74	269,028	305,806	38,198
8779	877,136	617,916	704,470	75	259,220	295,530	37,642

mposition des mélanges d'alcool et d'eau à la température de + 15° (suite).

NSITÉ DES MÉLANGES à + 15°		ALCOOL			EAU EN POIDS		CONTRACTION pour 1 volume contracté $\frac{D'}{D} - 1$.
		EN POIDS					
portée celle l'eau 15°.	en grammes ou poids de 1 litre.	dans 1 litre.	dans 1 kilogr.	en volume. — Degré alcoométr.	dans 1 litre.	dans 1 kilogr.	
	gr	gr	gr		gr	gr	cc
8752	874,439	625,745	715,597	76	248,694	284,403	36,963
8726	871,841	633,635	726,778	77	238,206	273,222	36,401
8699	869,143	641,440	738,014	78	227,703	261,986	35,716
8671	866,345	649,158	749,306	79	217,187	250,694	34,910
8645	863,748	657,012	760,653	80	206,736	239,347	34,397
8617	860,950	664,778	772,144	81	196,172	227,856	33,644
8589	858,153	672,453	783,605	82	185,700	216,395	32,827
8560	855,255	680,032	795,122	83	175,223	204,878	31,884
8531	852,358	687,593	806,696	84	164,765	193,304	30,936
8502	849,460	695,137	818,328	85	154,323	181,672	29,985
8472	846,463	702,579	830,017	86	143,884	169,983	28,907
8442	843,465	709,999	841,764	87	133,466	158,236	27,822
8411	840,368	717,314	853,571	88	123,054	146,429	26,611
8379	837,171	724,607	865,543	89	112,564	134,457	25,397
8346	833,874	731,609	877,362	90	102,265	122,638	23,802
8312	830,477	738,582	889,346	91	91,895	110,654	22,201
8277	826,980	745,434	901,393	92	81,546	98,607	20,471
8241	823,483	752,249	913,497	93	71,234	86,503	18,728
8205	819,786	758,849	925,667	94	60,937	74,333	16,733
8167	815,990	765,314	937,897	95	50,676	62,103	14,602
8128	812,093	771,642	950,189	96	40,451	49,811	12,334
8086	807,896	777,637	962,545	97	30,259	37,455	9,682
8040	803,400	783,284	974,961	98	20,116	25,039	6,637
7995	798,804	789,762	988,680	99	9,042	11,320	3,450
7947	794,700	794,000	1000,000	100	0,000	0,000	0,000

Le mouillage des spiritueux dépend, on le sait, des contractions relatives; il peut arriver qu'un de ces spiritueux mêlé avec un autre liquide de même nature, mais de titre plus faible, produise, non plus une contraction, mais une dilatation; Thillaye en a fait, il y a longtemps, la remarque. Une eau-de-vie de $D = 0,9544$ à $+15°$, après contraction de 36,17 millièmes, d'après ma Table, mêlée avec des proportions d'eau successives, par dixièmes du volume, a donné :

Volumes d'eau-de-vie.	Volumes d'eau.	Densités du mélange.	Contraction du mélange.
9.......	1	0,9686	+0,120
8.......	2	0,9700	+0,108
7.......	3	0,9707	+0,098
6.......	4	0,9738	+0,022
5.......	5	0,9768	—0,043
4.......	6	0,9800	—0,098
3.......	7	0,9852	—0,151
2.......	8	0,9902	—0,205
1.......	9	0,9916	—0,216

Ainsi l'eau-de-vie *mouillée* de son volume d'eau, ou d'un volume plus grand, présente une dilatation qui peut atteindre 22 millièmes.

Kopp a montré que cet effet a toujours lieu pour les mélanges quelconques d'eau-de-vie et d'eau quand le titre de l'eau-de-vie est faible, et inférieur à $28^c,32$ (1).

Les densités observées dans les expériences faites pour le présent Mémoire ont été déterminées par la méthode du flacon et rapportées à celle de l'eau à $+15°$. Elles sont entachées d'une très-faible erreur qui m'a paru négligeable dans cette étude; elles n'ont pas été corrigées de la poussée de l'air. L'erreur ainsi commise est bien petite; on n'a pas tenu compte de la poussée ni sur l'eau, ni sur les liquides hydro-alcooliques, et il en résulte une sorte de compensation. Pour 1 litre, la poussée de l'air à $+15°$ (et à $0^m,760$, pression supposée invariable) est de $1^{gr},09128$. Si l'on déduit ce poids de ceux de l'eau et d'un liquide hydro-alcoolique, on a :

1° Liquide de la plus forte densité obtenue 1,00930 (§ XVI)

Liquide.. 1,00930 — 1,09 = 1,00821
Eau..... 1,00000 — 1,09 = 99891

(1) *Ueber die Modification der mittler Eigenschaft*, p. 132.

et

$$\frac{1008,21}{998,91} = 1,009314 \text{ au lieu de } 1,009300.$$

2° Liquide de la densité la plus faible 0,86684 (§ XII) :

Liquide.. 0,86684 — 1,09 = 865,75
Eau ..... = 998,91

et

$$\frac{865,75}{99891} = 866,661 \text{ au lieu de } 866,84.$$

Ces différences, même la dernière, peuvent évidemment être négligées pour notre objet; la dernière est observée pour un liquide exceptionnel.

Revenons aux distillations fractionnées. Voici des résultats obtenus avec du vin soumis à un traitement particulier, la congélation.

5° *Vin des environs de Chagny* (Bourgogne) *soumis à la congélation au* $\frac{1}{6}$ ([1]).

Les dix premières fractions de 50 centimètres cubes n'ont pas suffi pour obtenir tout l'alcool; il a fallu douze distillations : malgré l'acide, dont la quantité est faible, il est bon de le dire, la richesse alcoolique est sensible encore dans la douzième. On a obtenu :

600cc.	Densité moyenne à +15°.	Richesse alcoolique.	Acidité moyenne par litre.
12 fractions réunies.	0,971843	24,26	0,243 cc

La richesse par litre est 14,586; en effet,

1000cc du liquide distillé pèsent......	971gr,843
0,226......................	0,243
999,774 de liquide hydro-alcoolique.	971,600

([1]) Je dois ce vin à l'obligeance de M. G. Latour.

[redacted]

La densité du liquide hydro-alcoolique pur est do $\frac{971,6}{999,774} = 971825$ représentant $24,31$.

La diminution de titre est $\frac{5}{2431} = \frac{1}{486,2} = \frac{0,2057}{100,0000}$.

L'acidité de ce vin est faible.

Plusieurs vins blancs ont été l'objet de la même étud

6° *Vin blanc du commerce de Paris à* $1^{fr},30$ *le litre.*

Fractions de 50^{cc} du liquide distillé.	Densité à $+15°$.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acéti $C^4H^4O^4$ par litre.
1.........	0,92187	58	1,050
2.........	94039	47	0,960
3.........	95837	35,7	0,900
4.........	97066	25,4	1,000
5.........	98134	14,9	1,089
6.........	98897	8,1	1,196
7.........	99471	3,6	1,480
8.........	99760	1,6	1,550
9.........	99950	0,34	1,650
10.........	99984	0,01	1,740
11.........	1,00006	»	1,830
12.........	1,00012	»	1,850
13.........	»	»	1,862
14.........	»	»	1,884
15.........	»	»	1,951
16.........	»	»	2,094
17.........	»	»	2,334
18.........	»	»	2,810
19.........	»	»	3,542
Après addition de 100^{cc} et 2^{cc} acide SO^3HO			
20.........	»	»	1,560
21.........	»	»	1,680

Les douze premières fractions ont présenté la den moyenne 0,979,448, qui représente 16,75 d'alcool

10,05 par litre. Pour les mêmes fractions, l'acide a été $1^{gr},358$, ce qui conduit à

1000^{cc}	du liquide de distillation pèsent.	$979^{gr},448$
1,2644	acide......................	1,358
998,7356	du liquide hydro-alcoolique pur.	978,090

La densité de ce liquide est donc $\frac{978,09}{998,7356} = 0,979305$ et représente 16,90 ou 10,14 par litre.

La diminution du titre est donc

$$\frac{9}{1014} = \frac{1}{112,67} = \frac{0,8+881}{100,0000}$$

ou près de $\frac{1}{100}$.

Je dois faire remarquer un détail dont nous allons trouver la reproduction avec tous les vins blancs. L'acidité diminue de la première fraction jusqu'à la troisième, et remonte à partir de celle-ci jusqu'aux dernières. Les vins de Champagne ne manquent jamais de présenter cette diminution, qui est due à l'acide carbonique; j'y reviendrai plus loin, après l'étude des vins chargés de ce gaz.

7° *Vin de Chablis,* 1872.

Je supprimerai, pour ce vin, les détails donnés pour les précédents.

Les dix premières fractions ont suffi pour extraire tout l'alcool. Leur densité moyenne a été 9758, correspondant à 20,42 d'alcool. Pour les mêmes fractions, l'acide a été $0^{gr},791$ ou $0^{cc},7365$, ce qui conduit à

1000^{cc}	du liquide de distillation pèsent.	$975^{gr},800$
0,7365	d'acide....................	0,791
999,2635	de liquide hydro-alcoolique pur.	975,009

La densité de ce liquide est par conséquent

$\frac{975,009}{999,2935} = 975,728$ correspondant à 20,525 ou 10,26 par litre.

La diminution du titre est $\frac{105}{20525} = \frac{1}{195,5} = \frac{0,5116}{100,0000}$.

L'acidité a diminué presque identiquement, comme dans le vin à 6 degrés.

8° *Même vin exposé à l'air.*

On l'a exposé pendant huit jours dans un flacon avec deux volumes d'air (2 litres); cet air pouvait se renouveler sous et à travers le papier à filtrer dont on avait coiffé, sans ligature, le goulot de 42 millimètres de diamètre.

L'odeur est devenue aldéhydique et acétique.

Les dix premières fractions ont donné l'alcool (la dixième aurait pu être négligée), la densité moyenne était de 0,9808 correspondant à 15,'4 d'alcool. Pour les mêmes fractions l'acide a été $3^{gr},916$ ou $3^{cc},64617$; on a donc

1000 cc	du liquide distillé pèsent........	980,800 gr
3,646	d'acide......................	3,916
996,354	du liquide hydro-alcoolique pur..	976,884

La densité de ce liquide est $\frac{976,884}{996,354} = 980,459$, correspondant à 15,741 d'alcool ou 7,87 par litre.

La diminution du titre est $\frac{341}{15741} = \frac{1}{46,16} = \frac{2,1663}{100,0000}$.

L'odeur d'aldéhyde accusait nettement la présence de ce corps, et il était facile de constater cette présence dans la première fraction du liquide distillé; le pouvoir réducteur des dissolutions d'argent pouvait y être reconnu dès la première application de la chaleur. J'ai mesuré la quantité de ce corps par le moyen suivant :

D'après la diminution de titre, il devait s'être formé

$24^{gr},773$ d'acide acétique correspondant à l'oxydation de $18^{gr},993$ d'alcool. On a recueilli

1° Dans le produit distillé........	$3^{gr},916$ d'acide
2° Dans les 10 fractions restantes...	19,571
	23,487

Il manque 24,773 — 23,487 = 1,286, c'est-à-dire que la quantité d'alcool correspondante a seulement formé de l'aldéhyde ou $0^{gr},943$. Il est intéressant de trouver l'acide en proportion si dominante.

L'acidité a éprouvé une diminution sensible dans la seconde fraction distillée; elle a repris sa marche ascendante dès la troisième.

Voici maintenant des vins de Champagne :

9° *Vin de Bouzy*, 1874.

Non-seulement ce vin présente la diminution d'acidité, de la première fraction distillée, de 50 centimètres cubes, à la deuxième, de celle-ci à la suivante, etc.; mais la diminution va jusqu'aux dernières fractions, comme on va le voir :

300 centimètres cubes distillés par fractions de 50 ont donné :

N° 1........	$0^{gr},066$	ou par litre...	1,320
2........	0,024	»	0,480
3........	0,012	»	0,240
4........	0,0066	»	0,132

Ce fait vient à l'appui de l'opinion que je n'ai cessé de soutenir d'après mes anciennes expériences, qui ont reçu, de mes études actuelles, une confirmation indéniable. L'acide acétique n'est pas un produit nécessaire de la fermentation : j'y reviendrai tout à l'heure.

Deux autres vins se sont rapprochés des vins ordinaires, mais sans offrir de fortes doses d'acide.

[redacted]

10° *Vin de Verzenay*, 1874.

Je crois devoir donner les détails.

Fractions de 50cc du produit de distillation.	Richesse alcoolique à + 15° (alcoomètre de la Régie).	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ par litre.
		gr
1.............	60,6	0,233
2.............	54,9	0,156
3.............	45,5	0,111
4.............	33,1	0,123
5.............	21,6	0,138
6.............	12,0	0,149
7.............	4,9	0,162
8.............	1,5	0,176
9.............	0,9	0,183
10............	»	0,194
11............	»	0,207
12............	»	0,233
De la 10e, les suivantes jusqu'à 19.		2,469

Pour ces vins, on le voit, l'influence de l'acide acétique est négligeable.

11° *Vin de Rilly*, 1874.

Fractions de 50cc du produit de distillation.	Richesse alcoolique à + 15° (alcoomètre de la Régie).	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ par litre.
		gr
1.............	60,2	0,311
2.............	47,8	0,298
3.............	39,5	0,285
4.............	31,1	0,259
5.............	22,5	0,292
6.............	14,2	0,306
7.............	9,4	0,324

Fractions de 50^{cc} du produit de distillation.	Richesse alcoolique à + 15° (alcoomètre de la Régie).	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ par litre.
		gr
8	5,8	0,349
9	2,4	0,363
10	1,1	0,388
11	0,4	0,415
12	0,1	0,422
13	»	0,441
14	»	0,454
15	»	0,486
16	»	0,518
17	»	0,557
18	»	0,635
19	»	0,752

Les douze richesses ont une moyenne de 19,293 ou par litre 11,5758, et il est évident que là encore l'influence de l'acide acétique est tout à fait inappréciable.

Cet acide a diminué jusqu'à la quatrième fraction et remonté ensuite, quoique lentement, jusqu'à la dix-neuvième. Avant de chercher l'explication de ce fait, assez singulier, dont je n'avais eu précédemment aucune occasion de reconnaître l'existence (n'ayant pas encore fait ces distillations fractionnées), j'ai dû m'appliquer à l'étude des mélanges hydro-alcooliques artificiels chargés, les uns d'acide acétique seul, les autres d'acide carbonique seul, d'autres enfin, d'acide acétique et d'acide carbonique.

Voici les résultats obtenus :

Liquides hydro-alcooliques chargés d'acide acétique seul.

12° *Liquide hydro-alcoolique à 10 centièmes d'alcool absolu (environ) et 1,2 d'acide* (12cc = 12gr,888).

Fractions de 50cc du liquide distillé.	Densités à + 25°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par fraction).
			gr
1......	0,92154	56,55	0,1341
2......	94056	46,19	2867
3......	95912	35,19	4133
4......	97243	23,70	4523
5......	98342	12,88	5067
6......	99029	7,01	5333
7......	99944	2,57	5733
8......	99942	0,39	5927
9......	1,00031	»	6014
10......	1,00177	»	6223
11......	»	»	6535
12......	»	»	6646
13......	»	»	6943
14......	»	»	7302
15......	»	»	7789
16......	»	»	8382
17......	»	»	9296
18......	»	»	1,1430
19......	»	»	1,2563
			12,3947

Je donne les résultats de cette analyse tels qu'ils ont été obtenus : l'évaluation de l'acide acétique est évidemment un peu forte; des 12gr,888, il ne resterait dans la vingtième fraction (le résidu) que 0,4933. La raison de

cette erreur n'a pas besoin d'être donnée : la nécessité d'un léger excès d'alcali pour bien accuser la nuance bleue du tournesol dans chaque essai; peut-être un affaiblissement accidentel de la solution alcaline; peut-être encore une autre cause, etc. Cette erreur, quelle qu'en soit la cause, est trop légère pour changer en rien le sens des résultats; il est clair que l'acide passe à la distillation en quantités de plus en plus fortes, depuis la première fraction jusqu'à la dernière.

On a d'ailleurs, pour l'évaluation alcoométrique :

Moyenne des 10 densités. 0,976630, correspondant à 19,61.
Acidité des 10 fractions. $4^{gr},7161$ représentant $4^{cc},3912$ d'acide

1000^{cc}	du liquide distillé pèsent.............	$976^{gr},6306$
4,391	d'acide........................	4,716
995,609		971,914

La densité du liquide pur serait :

$$\frac{971,914}{995,609} = 0,97621 \text{ correspondant à } 20^{c},0.$$

La diminution de titre due à l'acide serait

$$\frac{39}{2000} = \frac{1}{51,28} = \frac{1,95}{100,000}$$

ou bien près de $\frac{2}{100}$.

La marche de l'acide est générale et ne dépend pas de la quantité d'alcool; nous allons la trouver encore dans des mélanges plus riches.

[redacted]

14° *Liquide hydro-alcoolique à 25 centièmes d'alcool (environ)* et 1,2 *d'acide* ($12^{cc} = 12^{gr},888$).

Acidité de 50^{cc} du liquide distillé.	Densités à +25°.	Richesse alcoolique.	Fractions en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par fraction).
			gr
1.....	0,87242	77,1	0,09144
2.....	0,87971	74,3	0,11349
3.....	0,88420	72,6	0,15193
4.....	0,89271	69,2	0,17225
5.....	0,89653	67,6	0,18541
6.....	0,92867	53,1	0,30225
7.....	0,94796	42,7	0,40843
8.....	0,96907	27,1	0,53340
9.....	0,92216	14,0	0,65024
10.....	0,99443	3,86	0,73152
11.....	0,99995	0,03	0,78740
12.....	1,00034	»	0,82041
13.....	1,00265	»	0,91336
14.....	1,00341	»	0,91465
15.....	1,00179	»	0,94488
16.....	1,00110	»	1,00076
17.....	1,00210	»	1,04648
18.....	1,00280	»	1,16840
19.....	1,00369	»	1,34112
			12,23367

Les acidités vont encore en augmentant de la première fraction jusqu'à la dernière; leur évaluation est un peu forte, puisqu'il ne resterait pas plus de

$$12,888 - 12,234 = 0,654$$

pour la vingtième fraction; mais on peut, comme nous l'avons vu, ne pas s'attacher à cette erreur légère. Le fait qui nous occupe subsiste assurément.

On déduit des nombres obtenus pour les onze premières fractions :

Total des onze densités.. 10,24781 ; moyenne $\frac{1}{11} = 0,93162$.

Cette densité correspond à 51°,66.

1000cc de liquide distillé pèsent	931gr,620
3,8433 d'acide	4,128
996,1567	927,492

La densité du liquide pur serait

$$\frac{927,492}{996,1567} = 0,93107 \text{ correspondant à } 51,91.$$

La diminution de titre serait $\frac{2,5}{51,91} = \frac{1}{207,64} = \frac{0,4816}{100,0000}$.

Je dois signaler ici la difficulté vraiment grande de ces déterminations. Il est clair que la densité doit augmenter régulièrement à partir de la douzième fraction, puisque l'acide ne cesse d'augmenter dans les fractions successives. Pourtant, malgré de grands soins, je n'ai pu éviter l'irrégularité qui saute aux yeux à partir de la quatorzième fraction. Cette irrégularité ne s'est présentée que dans cette expérience : elle tient à une erreur évidemment. Je n'ai pas pu rectifier les chiffres.

Une autre remarque me paraît bien nécessaire.

Le chimiste qui aurait fait la distillation à moitié se serait exposé à une erreur notable. Évidemment le liquide distillé contient de l'alcool dans la onzième fraction, et même encore dans la douzième, où il est masqué par l'acide. Mais si, pour ne pas perdre cette dernière petite quantité d'alcool, on applique le calcul aux douze fractions, on trouve un résultat sur lequel je dois attirer l'attention.

Total des douze densités. 11,24915, moyenne $\frac{1}{12} = 0,93743$

Cette moyenne correspond à 48,59.

[redacted]

1000^{cc} du liquide distillé pèsent................	937^{gr},43
4,6072 d'acide..........................	4,948
995,3928 de liquide pur....................	932,482

La densité de ce liquide hydro-alcoolique pur est donc

$$\frac{932,482}{995,3928} = 0,93679, \text{ correspondant à } 48^{c},95.$$

Si l'on compare maintenant les produits

$$51,91 \times 11 = 57,101,$$
$$48,95 \times 12 = 58,740,$$

on peut juger de la différence fournie par deux résultats voisins, dans une étude faite avec de grands soins et au milieu de conditions où l'erreur paraît peu facile.

On en tirera cependant, je pense, avec moi, la conclusion de tenir pour nécessaire l'élimination de l'acide acétique dans les liquides hydro-alcooliques préparés pour les mesures alcoométriques.

15° *Liquide hydro-alcoolique à* 30 *centièmes d'alcool* (*environ*) *et* 1,2 *d'acide* (12^{ce} = 12^{gr},888).

Fractions de 50^{cc} du produit distillé.	Densités à +15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^2H^4O^4$ (par fraction).
			gr
1.....	0,86759	78,4	0,07925
2.....	87144	77,6	09674
3.....	87426	76,2	10973
4.....	88378	72,5	15240
5.....	89127	69,5	19507
6.....	90428	64,1	23165
7.....	91928	57,4	30480
8.....	93501	49,6	38709
9.....	95345	38,8	48462
		A reporter....	2,04135

Fractions de 50^{cc} du produit distillé.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par fraction).
		Report......	2,04135
10.....	96772	27,6	57912
11.....	97992	15,7	67056
12.....	99236	4,9	85344
13.....	99636	2,01	91440
14.....	99995	0,03	97840
15.....	1,00136	»	1,03632
16.....	1,00189	»	1,08508
17.....	1,00222	»	1,15824
18.....	1,00272	»	1,26797
19.....	1,00297	»	1,43560
			12,02048

Les acidités sont croissantes de la première fraction à la dernière : l'évaluation totale est plus approchée ; il reste pour la dernière fraction (le résidu)

$$12,888 - 12,020 = 0,868.$$

Les densités n'offrent aucune irrégularité.

Un fait prévu ne manque pas de se réaliser : il faut aller jusqu'à la quatorzième fraction, et même la quinzième, la seizième peut-être, pour extraire tout l'alcool.

Un autre fait, non moins facile à prévoir, est observé dans les trois dernières expériences comparées. Plus le liquide spiritueux est riche en alcool, pour une même acidité (12^{gr},888 par litre), plus les acidités de même rang sont faibles. On a

	Acidité de la première fraction.
12° Spiritueux à 10^c (environ).....	$0^{gr},13470$
13° » à 20 (»).....	0,11072
14° » à 25 (»).....	0,09144
15° » à 30 (»).....	0,07925

[redacted]

C'est seulement vers la dixième fraction que l'égalité s'établit pour être dépassée ensuite.

Des nombres observés dans cette expérience, on déduit :

Total des quatorze densités. 1303667, moyenne $\frac{1}{14}$ = 0,93119, densité qui correspond à 51^c,71 d'alcool.

1000^{cc} du liquide distillé pèsent..................	931^{gr},19
5,6213 d'acide............................	6,037
994,3787 de liquide hydro-alcoolique	925,153

$$\frac{925,153}{994,3787} = 0,9304, \text{ correspondant à } 52,20.$$

La diminution du titre due à l'acidité est

$$\frac{49}{52,20} = \frac{1}{106,53} = \frac{0,939}{100,000},$$

ou bien près de $\frac{1}{100}$.

16° *Liquide hydro-alcoolique à* 30 *centièmes d'alcool* (*environ*), 3 *centièmes d'acide diédique* (30^{cc} = 32^{gr}, 220).

Fraction de 50^{cc} du liquide distillé.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par fraction).	Densités d'après la teneur en acide sans contraction (calcul).
1.......	0,87136	77,44	0,1121	»
2.......	0,88044	74,02	0,2835	»
3.......	0,88538	72,09	0,3240	»
4.......	0,88766	71,21	0,3645	»
5.......	0,90166	65,43	0,4455	»
6.......	0,91346	60,22	0,5670	»
7.......	0,93115	51,88	0,6885	»
8.......	0,95288	39,62	0,9315	»
	A reporter...	511,91	3,7166	

Fraction de 50cc du liquide distillé.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par fraction).	Densités d'après la teneur en acide sans contraction (calcul).
	Report...	511,91	3,7166	
9.......	0,96875	27,27	1,1644	»
10.......	0,98448	11,84	1,4479	»
11.......	0,99635	2,47	1,6807	»
12.......	1,00102	1,00	1,8022	1,00248
13.......	1,00452	0,21	1,9237	1,00266
14.......	1,00550	0,03	2,0351	1,00280
15.......	1,00628	———	2,1364	1,00294
16.......	1,00679	554,73	2,2882	1,00315
17.......	1,00721		2,3591	1,00325
18.......	1,00807		2,7337	1,00377
19.......	1,00930		3,1590	1,00435
20.......			5,5242	1,00761
			32,0312	

La somme des richesses est $554,73 \times \frac{10}{20} = 27,736$.

On a, pour les quatorze premières fractions, la densité moyenne 0,94176, représentant 46c,23 d'alcool. Pour les mêmes fractions, l'acide a été 13gr,8306.

1000cc du liquide distillé pèsent..................	941gr,760
12,878 d'acide..........................	13,8306
987,122 de liquide pur	927,9294

La densité du liquide hydro-alcoolique est donc

$$\frac{927,9294}{987,122} = 0,94011, \text{ correspondant à } 47,13.$$

La diminution de titre est ainsi $\frac{90}{4713} = \frac{1}{57,37} = \frac{1,9096}{100,0000}$.

Une particularité digne d'attention s'est encore montrée dans cette expérience. Les densités des huit dernières

fractions sont très-supérieures à celles qui correspondent aux teneurs en acide acétique. La dix-neuvième, par exemple, qui devrait être 1,00435, d'après l'acidité, se trouve 1,00930. A quoi tient cette énorme différence $\frac{495}{100930}$? Je ne puis croire à une erreur de pesée : l'accident n'aurait pu avoir lieu dans huit pesées consécutives et les donner toutes régulièrement trop fortes. Il m'a semblé ne pouvoir attribuer l'effet qu'à une seule cause, la formation d'un peu d'éther acétique. Je n'insisterai pas sur la grande tendance de l'alcool et de l'acide à former cet éther, tendance expliquée et *prédite* par ma *Théorie générale de l'action chimique*. La loi des poids égaux donne le maximum pour :

Alcool propylique.................. $C^6H^8O^2 = 60$
Acide acétique..................... $C^4H^4O^4 = 60$

mais les alcools les plus rapprochés sont ensuite

Alcool acétique....... $C^4H^6O^2 = 46 = 60 - 14$
Alcool butylique....... $C^8H^{10}O^2 = 74 = 60 + 14$

Il y a donc beaucoup de chance de formation de cet éther dans un mélange où l'alcool et l'acide acétiques sont déjà concentrés.

Le faible titre alcoolique peut être dû à cette cause et, d'un autre côté, la somme des acidités, qui a toujours été évaluée trop haut dans mes autres expériences, présente une valeur trop faible dans celle-ci. Je me propose d'examiner la question plus en détail dans un autre Mémoire. Ici je ne voudrais pas m'écarter inutilement de mon sujet.

J'examinerai donc maintenant l'effet de l'acide carbonique seul sur la distillation des liquides hydro-alcooliques.

17° *Liquide hydro-alcoolique à 27°,7 (environ), saturé de* CO^2.

Fraction de 5^{cc} du liquide distillé.	Densités à +15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide carbonique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$.
1.........	0,86684	79,2	0,026	0,071
2.........	0,87288	76,9	0,000	0,000
3.........	0,87978	75,02	0,000	0,000
4.........	0,88780	71,16	»	»
5.........	0,89740	67,4	»	»
6.........	0,91192	61,0	»	»
7.........	0,93405	50,42	»	»
8.........	0,95854	35,67	»	»
9.........	0,97667	19,6	»	»
10.........	0,98757	9,19	»	»
11.........	0,99627	2,22	»	»
12.........	0,99905	0,67	»	»
13.........	0,99962	0,23	»	»
14.........	0,99972	0,19	»	»
15.........	0,99982	0,12	»	»
16.........	1,00000	»	»	»
17.........	1,00004	»	»	»

Cette fois, l'acidité de la première fraction est plus grande; elle égale celle de 15° × 2,1716; mais l'acidité totale est 2,5 fois plus grande.

La somme des richesses est 548,99,

$$\frac{548,99}{15} = 36,599, \text{ richesse moyenne,}$$

$$\frac{548,99}{20} = 27,449.$$

On voit que l'acide carbonique a disparu tout entier avant la fin de la distillation du premier vingtième. La soude où on l'a recueilli contenait 5^{cc},24 d'alcool absolu.

[redacted]

La richesse totale était donc

$$548,99 + 5,24 = 554,23 \text{ et } \frac{1}{20} = 27,711\,(^1).$$

Ces résultats, dont j'avais déjà prouvé l'existence dans mes anciennes études des vins de Champagne, ont une importance sur laquelle on me permettra d'insister.

La présence de l'acide acétique dans les liqueurs fermentées a été signalée dans ces dernières années comme un résultat inévitable de la fermentation par Béchamp et d'autres chimistes (²). L'argument le plus fort à l'appui de cette assertion est tiré de l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 3\,C^4H^4O^4,$$

d'après laquelle on est autorisé à considérer la formation de l'acide acétique comme l'effet d'un simple mouvement moléculaire du glucose. Ce mouvement peut être facilement admis comme spontané, comme prenant naissance absolu-

(¹) Les densités ont été prises par la méthode du flacon; chaque fraction était refroidie à $+15° \pm 0°,5$, suivant la température du moment :

$+0°,5$ si l'on était au-dessous de $+15$ degrés,
$-0,5$ si l'on était au-dessus.

Le liquide versé dans le flacon était amené à $+15°$ bien juste, ce dont je me suis assuré le plus souvent avec un thermomètre.

On n'a pas corrigé la poussée de l'air. Cette poussée, pour 1 litre d'air sec, est, à $+15°$ et $0^m,760$, $1^{gr},09128$. Appliquée à l'eau comme aux liquides hydro-alcooliques, elle ne change pas sensiblement les résultats. Par exemple, en prenant la plus forte densité 1,00930, on a

Eau........	$1000^{gr},00 - 1,09 = 998,91$,
Liquide.....	$1009,30 - 1,09 = 1008,21$,

et $\frac{1008,21}{998,91} = 1009,314$ au lieu de 1009,300.

Ces différences n'ont aucune espèce d'intérêt pour l'étude dont nous parlons.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 398, et t. LVIII, p. 216.

ment en dehors de toute influence de la levûre, surtout lorsqu'on connaît une ancienne expérience de Vauquelin, dont je vais rappeler les détails :

« Pour faire le vinaigre et pour s'assurer que nul autre corps ne contribue à la formation de l'acide acétique, il faut employer de l'eau distillée bien privée d'air et du ferment bien lavé. On fait fondre le sucre dans l'eau et l'on y délaye le ferment; on renferme le mélange dans un flacon bien bouché à l'émeri et on l'expose, pendant trente à quarante jours, à la température de 20 à 25 degrés R. Au bout de ce temps, le liquide est converti en vinaigre; on le distille pour en séparer le ferment et le peu de sucre qui n'a pas été décomposé [1]. »

On peut donc admettre que le ferment du vin (je parle dans la pensée des partisans de la levûre) agissant en vase fermé, *dans de l'eau bien privée d'air*, transforme le glucose en acide acétique; mais l'expérience, comme on le voit, n'est pas favorable à cette hypothèse. Le vin de Bouzy ne contient presque pas d'acide acétique, et ce qu'il en contient provient des accidents inévitables dans la préparation du vin.

Remarquons, en passant, cette condition de l'expérience; un *ferment alcoolique* a produit seul, non-seulement la fermentation alcoolique dont on affirme qu'il est uniquement capable, mais en outre la fermentation acétique pour laquelle il devrait être impuissant. Il n'a peut-être même produit que cette dernière. De deux choses l'une : ou bien il est devenu *mycoderma aceti*, ou bien c'est le *mycoderma cerevisiæ*, qui produirait directement la fermentation acétique. Cette alternative me paraît ne demander aucun commentaire.

Il m'a semblé utile de chercher si les principes du vin,

---

[1] *Bulletin de Pharmacie*, t. VI, p. 312.

[redacted]

encore inconnus, peuvent modifier les résultats jusqu'à présent indiqués.

J'ai disposé l'expérience suivante :

Liquide hydro-alcoolique à 36° d'alcool.	245cc	provenant des vins distillés
» à 17 »	100	
Eau distillée	272	
Vin blanc, le même que 6°	470	
Acide acétique $C^4H^4O^4$	13 = 13gr,962	
	1100	

L'ensemble est un vin hydro-alcoolisé, contenant en tout .... 13,9 d'alcool

Et .... 1,3 d'acide

42,7 de vin blanc.

On a obtenu :

Fractions de 50cc du liquide distillé.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ par 50cc.
			gr.
1.....	0,910352	61,7	0,1347
2.....	0,921145	56,7	0,1715
3.....	0,933145	50,9	0,2021
4.....	0,947716	42,8	0,2327
5.....	0,961872	33,2	0,2817
6.....	0,973496	22,7	0,3308
7.....	0,982336	13,9	0,3798
8.....	0,990296	7,0	0,4349
9. ...	0,992640	5,2	0,4410
10.....	0,995575	3,0	0,4655
11.....	0,998825	0,78	0,4900
12. ...	0,999600	0,03	0,5267
			4,0914

Ainsi le vin, réduit à un peu moins de moitié des éléments autres que l'eau et l'alcool, ne paraît pas produire le même effet que dans son état de pureté. Les doses d'acide distillé vont sans cesse en augmentant.

Malgré l'acide, on voit que les densités sont restées inférieures à l'unité, même pour la douzième fraction. Il convenait de pousser plus loin la distillation pour ne pas perdre d'alcool : celle-ci ne l'a pas été par suite d'un accident. La soude du ballon N a été absorbée, ce qui a mis fin à l'expérience.

Examinons maintenant la marche de la distillation pour des liquides hydro-alcooliques chargés d'acide carbonique seul :

17° *Liquide hydro-alcoolique à* 10 *centièmes d'alcool saturé d'acide* CO^2.

La distillation de ce liquide ne présente pas de faits particuliers relativement au dégagement de l'alcool : sous ce rapport je crois inutile de rapporter les chiffres des densités et des richesses.

Mais il est nécessaire de constater deux faits.

Le premier, c'est la promptitude du dégagement de l'acide carbonique. On la voit aisément en plaçant de la baryte au lieu de soude dans le ballon N. Au moment où l'ébullition s'établit, un grand trouble se montre dans la solution alcaline jusque-là bien limpide ; et, malgré la bonne condensation des vapeurs alcooliques par le courant d'eau, quelquefois très-froide dans LH, ce trouble ou magma contient une quantité d'alcool appréciable. Il est complétement formé en quelques secondes et n'augmente plus sensiblement. La distillation n'amène plus de trouble dans une solution nouvelle de baryte.

Le deuxième fait, c'est l'entraînement de l'acide carbonique dans l'alcool et l'acidité que cet alcool présente. La première fraction du produit distillé mise en contact avec le tournesol rougit les trois ou quatre gouttes de ce réactif comme un acide fort, et exige une petite quantité de soude pour sa neutralisation.

[redacted]

18° *Liquides hydro-alcooliques à* 20 *et* 30 *centièmes d'alcool saturés d'acide* CO^2 *sous la pression ordinaire.*

Ces liquides, saturés comme le précédent, par agitation, dans un flacon de 4 à 5 litres rempli soigneusement de gaz du marbre, lavé, non desséché, présentent les mêmes résultats généraux : promptitude du dégagement de l'acide carbonique et acidité de première fraction alcoolique ; acidité sensible, mais très-faible.

Passons maintenant aux liquides chargés à la fois d'acide acétique et d'acide carbonique :

19° *Liquide hydro-alcoolique à* 10 *centièmes d'alcool,* 1 *d'acide acétique* ($10^{cc} = 10^{gr},74$), *saturé d'acide carbonique à* + 16°.

Ce mélange donne à la distillation des résultats semblables à ceux des vins blancs ; on a obtenu :

Fractions de 50^{cc} du produit de distillation.	Densités à + 15°.	Richesse alcoolique.	Acidité en acide acétique $C^4H^4O^4$ (par 50^{cc}).
		c	gr
1......	0,92172	56,36	0,0946
2......	0,93441	50,21	0,0862
3......	0,95096	40,84	0,0709
4......	0,97163	24,50	0,0998
5......	0,98210	14,10	0,1297
6......	0,98897	8,11	0,2044
7......	0,99444	3,86	0,2968
8......	0,99811	1,26	0,3957
9......	0,99902	0,34	0,4904
10......	0,99970	0,20	0,5527
11......	1,00010	»	0,6103
12......	1,00021	»	0,6295
13......	1,00027	»	0,6714
14......	1,00032	»	0,7046

L'acide total obtenu a été de $10^{gr},68$.

Le fait principal c'est la diminution d'acidité dans les trois premières fractions.

D'autres liquides à 15, 20 et 30 centièmes d'alcool, 1 et 1,2 d'acide acétique, m'ont présenté le même résultat. Il me paraît découler de ces faits une explication simple et applicable à tous les vins. C'est l'acide carbonique retenu par l'alcool des premières fractions qui en augmente un peu l'acidité. Les vins de Champagne offrent tous cette diminution et, parmi les autres vins, si les vins blancs seuls, dans ceux dont j'ai fait l'étude, ont offert la même particularité, c'est à cause de l'acide carbonique. Ils avaient conservé de petites quantités de cet acide ; les vins rouges, par hasard, en étaient dépourvus.

Le résultat important des études qu'on vient de lire, c'est la preuve de l'influence de l'acide acétique sur la détermination de l'alcool. Cette influence, le plus souvent négligeable dans les vins de vigne, ne l'est pourtant pas toujours : il existe d'ailleurs d'autres vins pour lesquels une évaluation exacte est ordinairement aussi utile : ce sont les vins de betterave et de mélasse, dont la fabrication a lieu sur une si grande échelle. Ces vins, les derniers surtout, contiennent plus d'acide acétique que les vins de vigne, et il importe de mesurer pour eux le trouble que cet acide peut causer dans la détermination de leur richesse alcoolique.

Voici les résultats que j'ai obtenus pour des vins de betterave, fabriqués avec des racines prises à des états très-divers ; les uns avec des betteraves entières, les autres avec des jus dont on avait séparé la pulpe. En général, ces vins renferment peu d'acide acétique : l'acide sulfurique ajouté communément pour assurer la marche de la fermentation, d'après Dubrunfaut, rend l'extraction totale.

[redacted]

			Acides volatils (en $C^4H^4O^4$).
			gr
Vins de betterave.	1869,	octobre.....	0,687
	»	décembre...	0,712
	1870,	mars.......	0,795
id.	1872,	septembre...	0,603
	»	novembre...	0,811
	1873,	février.....	0,943
id.	1874,	octobre.....	0,494
	»	décembre...	0,617
	1875,	février......	0,656
id.	1875,	octobre.....	0,533
	1876,	avril.......	0,841

Ces nombres représentent l'acide distillé de 1 litre de vin réduit à 50 centimètres cubes. Le résidu contient encore des acides volatils.

Voici maintenant des résultats obtenus avec des vins de mélasse.

		gr
Vins de mélasses du Nord...	1869......	1,927
	1875 A....	1,815
	1875 B...	1,944
» de l'Aisne..	1867......	1,793
	1869.....	2,118
» de tous pays.	1864......	1,903
	1869......	2,226
	1875.....	1,331

Le résidu contient encore des acides volatils.

Ainsi les vins fabriqués avec la betterave (racines, jus ou mélasses, contiennent assez d'acides volatils pour troubler la détermination de leur *richesse alcoolique*.

20° Par exemple dans le vin de mélasse, de tous pays, 1869, dix fractions de 50 centimètres cubes, c'est-à-dire le produit de la distillation à moitié, suffisent parfaitement

pour donner tout l'alcool. Ces dix fractions contenaient $0^{gr},824$ d'acide. On a trouvé :

1000^{cc}	du liquide hydro-alcoolique pèsent	$991^{gr},216$
0,767	d'acide........................	0,824
999,233		990,392

La densité du liquide pur est donc $\frac{990,392}{999,233} = 991,167$, représentant 6,275 d'alcool.

La diminution de titre est $\frac{38}{6,275} = \frac{1}{165,1} = \frac{0,6055}{100,0000}$, soit un peu plus de $\frac{1}{2}$ centième.

Voici le tableau des diminutions observées dans les vingt expériences ci-dessus rapportées :

Numéros de l'expérience.	Nature du vin.	Richesse alcoolique.	Diminution due à l'acide.
1.....	Rouge, Carcassonne............	9,83	0,1779
2.....	Id. Chagny................	10,78	0,4311
3.. ...	Id. Podensac............	9,79	0,4033
4.. . .	Id. commerce (Paris).......	10,31	0,2423
5.... .	Id. Chagny, gelé.........	12,15	0,2057
6... ..	Blanc du commerce...........	10,14	0,8881
7... ..	Id. Chablis..	10,26	0,5116
8.....	Le même (oxygéné)...	7,87	2,1663
9......	Blanc, Bouzy.............	12,76	négligeable
10.	Id. Verzenay..............	11,75	id.
11......	Id. Rilly...................	11,62	id.
12.	Liquide hydro-alcoolique.......	10	»
13......	Id.	20	»
14......	Id.	25	»
15......	Id.	30	»
16......	Id. et vin.	13,9	»
17......	Id.	10 { saturé de CO^2 }	(pas d'acide)
18......	Id.	20 et 30 id.	(id.)
19.... .	Id.	10 id.	»
20......	Vin de mélasse...............	6,27	0,6055

[redacted]

D'après ces nombres :

L'influence de l'acide est presque nulle et peut être considérée comme négligeable dans les vins de Champagne. Elle n'atteint pas 1 centième du nombre de la richesse alcoolique pour les vins, blancs ou rouges, bien faits et bien conservés ni même pour les vins de mélasses. Elle peut dépasser 2 centièmes pour les vins altérés, exposés à l'air, etc.

M. Salleron, dans une brochure récente, admet comme limite de l'erreur $\frac{1}{5}$ de degré. En supposant le vin à 13 ou 14 centièmes, ce qui est fréquent dans les vins de Champagne mousseux et dans beaucoup de vins du Midi, cette erreur serait, dans les distillations à moitié, 0,2 sur $14,0 \times 2$, ou $\frac{1}{140}$.

Pour les vins à 8 centièmes d'alcool, limite inférieure au-dessous de laquelle les vins tombent rarement, la limite d'erreur serait encore 0,2 sur $8,0 \times 2$, ou $\frac{1}{80}$; la moyenne de $\frac{1}{140}$ et $\frac{1}{80}$ est $\frac{1,375}{140}$ ou $\frac{0,982}{100,000}$, c'est-à-dire moins de 1 centième du nombre de la richesse.

Mes expériences concordent parfaitement avec celles de cet éminent constructeur.

Je crois devoir attirer l'attention sur un point dont personne, il me semble, n'est préoccupé, malgré l'intérêt très-réel qui s'y rattache. Les liquides produits par la distillation des vins peuvent offrir et offrent certainement, dans un assez grand nombre de cas, un peu de viscosité. L'alcool donne à l'eau une viscosité très-notable, bien connue de tous ceux qui font des analyses de vins ou d'autres spiritueux. La viscosité peut être modifiée très-sensiblement par l'acide volatil (ou les acides), et elle ne l'est pas régulièrement. Les acides volatils des vins entraînent d'ailleurs une petite quantité de sels ammoniacaux dont nous reparlerons plus loin, et ce qui mérite l'attention, c'est l'influence très-considérable de la viscosité sur l'évaluation de la richesse par les alcoomètres ordinaires. L'action

du ménisque sur la tige de l'alcoomètre est fort appréciable. Laplace lui attribue 7 milligrammes par millimètre pour un liquide hydro-alcoolique à 10 centièmes. Elle peut être beaucoup plus grande pour un liquide contenant de l'acide acétique, ou de l'acétate d'ammoniaque; au moins peut-on le penser d'après le fait suivant :

Les eaux de suint ([1]) peuvent être obtenues filtrées et offrir une densité de 1030, je suppose; les mêmes eaux, non filtrées, émulsionnées par la graisse, mais sans trace de terre, ne marquent pas plus de 1015.

Il y a donc, à ce titre, une raison puissante de ne pas laisser d'acide dans les liquides de distillation.

Il n'est pas moins utile de n'y pas laisser d'acide carbonique.

Ce gaz, qui existe en plus ou moins grande quantité dans tous les spiritueux, dans les vins de vigne, de betterave, etc., dans les eaux-de-vie et les esprits, ne peut être conservé dans l'échantillon destiné à la mesure alcoométrique si l'on veut pour cette mesure une exactitude indiscutable.

En effet, si l'on examine attentivement la marche de la distillation dans l'appareil dont j'ai fait usage, on peut bien aisément voir à quel point l'acide carbonique rend l'évaluation de l'alcool inexacte.

Si l'on met dans le ballon ZN et dans le tube à boules N' une dissolution de baryte, de l'eau de baryte saturée, on voit le carbonate se produire dès les premiers moments de l'ébullition; non-seulement dans le ballon, mais dans le tube à boules. Ce carbonate est, si je ne me trompe, plus volumineux que celui dont l'acide carbonique, *pur de vapeur alcoolique,* amène la formation dans la même eau. Je crois pouvoir dire qu'il se forme un composé (soit dit avec

---

([1]) Dont nous avons les premiers, M. V. Rogelet et moi, fait connaître la richesse potassique et prouvé cette richesse en créant la grande industrie de ces potasses.

la remarque de la petite distance de certains composés aux mélanges tout à fait simples) un composé analogue au sucrate hydrocarbonaté de chaux, remarqué par M. Dubrunfaut dans les opérations sucrières. Il faut, pour affirmer ce fait, des études plus nombreuses et je n'émets pas ce soupçon avec hardiesse et sans réserve; mais il m'est arrivé plusieurs fois, en filtrant le précipité barytique, de ne pas trouver des traces d'alcool dans le liquide filtré, et au contraire d'obtenir l'alcool dont la condensation avait eu lieu simultanément avec celle du gaz carbonique dans l'excès de baryte, en faisant bouillir le précipité, sans le détacher de son filtre, avec une petite quantité d'eau, dans l'appareil même où avait eu lieu la distillation. Ce fait semblerait établir l'existence d'un véritable composé, d'un alcoolate hydrocarbonaté de baryte; mais, je le répète, je n'en parle qu'avec une extrême réserve ([1]).

A part ce détail, on trouve de l'alcool dans les magma barytiques.

On en trouve également dans les solutions que l'acide carbonique ne trouble pas, dans celles de potasse ou de soude.

La quantité d'alcool ainsi condensée peut atteindre $\frac{2}{100}$ de ce liquide absolu.

J'ai trouvé :

Numéros de ce Mémoire.	Richesse alcoolique.	Alcool entraîné par CO^2 (pour 1 litre.)
		cc
6°.......	10,14	1,22 (baryte)
8°.......	7,82	0,63 id.
9°.......	12,72	1,78 (soude)

([1]) On peut observer beaucoup d'autres faits plus ou moins analogues et non moins dignes d'attention. L'iodure d'argent précipité en présence d'un excès d'éther iodhydrique forme avec cet éther un magma emplastique inaltérable à froid, et dont l'éther ne peut être séparé qu'au-dessus de + 60°.

Numéros de ce Mémoire.	Richesse alcoolique.	Alcool entraîné par CO^2 (pour 1 litre.)
		cc
10°.......	11,74	1,41 id.
11°.......	11,51	1,44 id.
14°.......	25	4,01 (potasse)
15°.......	30	6,02 id.
16°.......	13,94	2,16 (baryte)
18°.......	30,08	6,00 (soude)

Ces divers liquides étaient très-chargés de gaz acide ; quelques-uns même en étaient saturés. Tels étaient 14°, 11° et 18°.

Les quantités d'alcool ainsi entraînées ne portent pas une erreur bien grande dans l'évaluation alcoométrique ; mais il est bon pourtant d'en tenir compte.

Aucune méthode, jusqu'ici connue, n'est exempte de cette cause de trouble. Dans l'ébullioscope, rien ne garantit contre elle. Dans les procédés par dilatation, capillarité, etc., son influence est vraisemblablement plus grande encore.

Il est heureusement très-facile de se mettre à l'abri de cette deuxième erreur. Les alcalis absorbent l'acide carbonique aussi puissamment que l'acide acétique et, par conséquent, débarrassent en même temps la méthode par distillation de deux défauts sérieux. L'acide carbonique exige seulement une précaution dont on pourrait se dispenser avec les autres acides volatils. Les bicarbonates sont neutres. Si l'on s'en tenait rigoureusement à la neutralité lorsqu'on ajoute un alcali, potasse ou soude, au liquide spiritueux destiné aux mesures alcoométriques, les bicarbonates pourraient abandonner de l'acide carbonique aux premières vapeurs et maintenir en partie la cause d'erreur dont nous nous occupons.

C'est pour éviter cet inconvénient qu'il convient de dépasser la neutralité lorsqu'on prépare une analyse par dis-

[redacted]

tillation, et d'ajouter un excès d'alcali sensible au papier de curcuma pour ne laisser échapper aucune trace d'acide carbonique gazeux.

On est conduit, par tout ce qui précède, à reconnaître la nécessité de ne pas permettre à l'acide acétique des liquides spiritueux de se dégager avec les vapeurs hydro-alcooliques produites par distillation dans le but de mesurer l'alcool. Retenir l'acide est chose facile : on y parvient très-aisément en neutralisant le liquide spiritueux par un alcali fixe, potasse, soude, chaux, baryte ; il est bon même d'ajouter un petit excès de celui dont on fait usage ; la chaux, par exemple, peut être mise en grand excès pondéral ; son excès *réel,* celui qui peut entrer en dissolution, n'est jamais trop fort, sa solubilité ne le permet pas.

L'emploi d'un excès d'alcali fixe peut, malheureusement, faire naître une difficulté nouvelle. Les alcalis fixes peuvent mettre en liberté dans beaucoup de liqueurs spiritueuses, sinon dans toutes, des quantités d'alcali volatil, ammoniaque simple H^3Az, ammoniaques composées C^mH^m, H^3Az, ou autres alcalis. $C^xH^yAz^vO^s$, dont la présence mérite de l'attention. Pour ne parler que de l'ammoniaque d'abord, il convient de chercher si les sels ammoniacaux ne sont pas en quantité suffisante, même dans les vins de vigne, pour fournir, sous l'influence des alcalis fixes, une proportion d'ammoniaque assez grande pour influencer les résultats de la distillation alcoométrique.

L'ammoniaque ne peut pas exercer une action aussi grande que celle de l'acide acétique ou d'autres acides volatils. La densité de ce corps en solution aqueuse n'est pas même égale à celle de l'eau. Pour la solution faite de $+15^\circ$ à 20°, composée de H^3Az et presque 6,5 HO (exactement 6,4 à 6,5, soit 6,45), la densité est, à $+15^\circ$, 0,918. Il est facile de voir combien l'influence de quantités, même notables, de ce corps doit rester faible. Pre-

nons, par exemple, un liquide hydro-alcoolique à 12 centièmes dont $D = 0,9844$, et admettons $\frac{1}{1000}$ de la solution ammoniacale pure ajoutée à ce liquide; la densité deviendrait

$$\begin{array}{r} 999 \times 0,9843 = 983,3157 \\ 1 \times 0,9180 = 0,9180 \\ \hline 984,2337 \end{array}$$

c'est-à-dire 0,98423, dont la différence avec 0,98430 est bien faible; elle ne représente pas plus de 12,03 d'alcool, c'est-à-dire le titre réel 12,00 avec une erreur en plus de $\frac{3}{1203}$, c'est-à-dire moins de *un quart de centième*, proportion négligeable, non-seulement dans les transactions commerciales, mais même dans les opérations du laboratoire.

En outre, une quantité de cet ordre est, sinon impossible, du moins très-rare dans les vins de vigne; on peut la rencontrer dans les vins de betterave et surtout dans ceux de mélasses; elle peut être dépassée, dans les derniers principalement. Elle correspond à $0^{gr},2945$ H^3Az par litre de liquide spiritueux, quantité correspondant à 0,8487 d'acide sulfurique, soit $8^{cc},66$ d'acide à 98 grammes (49×2) par 1000 centimètres cubes. Or il est rare que l'ammoniaque (ou l'ensemble des alcalis volatils) du vin demande plus de $0^{cc},05$, c'est-à-dire la $\frac{1}{172}$ partie de cette dose d'acide.

Les vins de betterave et surtout ceux de mélasses peuvent offrir des quantités beaucoup plus fortes. Une étude d'ensemble était nécessaire. Voici les résultats des nombreuses expériences dont l'utilité m'a paru pressante.

J'ai d'abord étudié l'influence de l'ammoniaque sur l'évaluation de la richesse alcoolique d'un liquide hydro-alcoolique pur.

1000^{cc} de liquide hydro-alcoolique à 10 centièmes.

1 de solution d'ammoniaque $H^3Az(HO)^{6,45}$,

[redacted]

(c'est le titre que j'ai trouvé plusieurs fois à la solution pure du commerce).

Ce mélange a donné :

Fractions de 50^{cc} du produit de distillation.	Richesse alcoolique (alcoomètre).	Ammoniaque dans 50^{cc}.
		gr
1	60,1	0,0722
2	49,2	0515
3	39,9	0330
4	28,4	0223
5	16,4	0108
6	3,8	0069
7	1,2	0042
8	0,4	0022
9	0,1 ?	0010
10	0,0	0002
		0,2043

Le centimètre cube de dissolution ammoniacale employé contient 0^{gr},2079. Il y a donc une légère perte. Les richesses alcooliques mesurées à l'alcoomètre donnent 199,5 pour les neuf premières fractions, ou en moyenne, 22,167; ce qui revient à 9,975 pour le liquide examiné, au lieu de 10,0 d'alcool. L'ammoniaque semblerait ainsi donner une légère diminution de titre; mais cela tient aux erreurs légères de chaque détermination et à leur accumulation dans le total des indications alcoométriques.

Le liquide examiné au moment de sa préparation indiquait à l'alcoomètre 10,2. D'après sa composition, il devrait marquer 10,17.

Dans cette première expérience, mon but était surtout d'étudier la marche des dégagements d'ammoniaque. J'en ai fait une seconde avec un liquide hydro-alcoolique à 25 centièmes d'alcool : à 1000 centimètres cubes de ce

liquide, j'ai ajouté, comme au précédent, 1 centimètre cube de la dissolution ammoniacale. J'ai obtenu :

cc
1000 liquide hydro-alcoolique à 25 centièmes d'alcool,
1 solution ammoniacale $H^3Az(HO)^{6,45}$.

1	76,3	0,0486
2	72,1	0391
3	68,6	0345
4	63,9	0281
5	58,9	0201
6	52,2	0164
7	40,4	0114
8	29,2	0059
9	18,8	0039
10	8,4	0006
11	4,8	0,2086
12	2,3	
13	0,8	
14	0,2?	
	496,7	

dont le $\frac{1}{20}$ = 24,845.

L'ammoniaque cause une légère diminution de titre comme dans le cas précédent. On remarquera que le dégagement est très-différent sous le rapport de la marche de celui qu'on observe avec un liquide moins alcoolique.

Le mélange examiné au moment de sa formation marquait à l'alcoomètre 25^c,1. D'après sa composition, il devrait marquer 25,05.

L'ammoniaque paraît donner des variations de densité bien proportionnelles à sa quantité propre; 1000 centimètres cubes d'un liquide hydro-alcoolique à 10 centièmes mêlés avec 5 centimètres cubes de dissolution ammoniacale, dont la densité est 0,918, marquent à l'alcoomètre

10,3 faible. D'après la composition du mélange, on devrait avoir 10,27.

Les vins de vigne ont-ils de l'ammoniaque en proportion assez forte pour influencer l'évaluation de leur richesse alcoolique?

Cette question peut facilement se résoudre par l'expérience; mais elle doit être scindée *a priori* et faite en deux termes :

1° Quelle est la quantité totale de l'ammoniaque dans un vin?

2° Quelle partie de cette quantité totale est dégagée par la distillation du vin en nature, sans aucune addition?

N'est-il pas évident, même *a priori*, que les vapeurs du vin contiennent, outre l'eau et l'alcool, de l'acide acétique en proportion notable, et que cet acide entraîne de l'ammoniaque, si le vin en contient à l'état de sel acide, les autres acides volatils agissant d'ailleurs comme l'acide diédique?

La réponse à cette question a un intérêt théorique dont je ne me préoccupe pas en ce moment; mais elle a un intérêt pratique facile à comprendre : si la distillation du vin, sans addition, entraîne de l'ammoniaque, l'acide acétique apporte dans les déterminations alcoométriques une cause d'erreur plus grande que celle dont nous avons parlé jusqu'à présent, en l'attribuant à cet acide mesuré par neutralisation. La quantité ainsi déterminée n'est pas la seule capable de troubler l'évaluation alcoo-métrique : une autre partie, volatilisée à l'état d'acétate d'ammoniaque, est mêlée avec la première et n'est pas portée en compte.

Il est donc intéressant de déterminer l'ammoniaque des vins de tout genre (vigne, betteraves, mélasses, etc.), d'abord sur le vin en nature, puis sur les résidus de vins laissés par la distillation, soit alcoométrique, c'est-à-dire

faite à moitié du volume, soit totale, c'est-à-dire poussée jusqu'à dessiccation complète du vin (à l'aide du vide).

J'ai fait cette double détermination sur un grand nombre de vins : je me suis arrêté pour presque tous au résidu laissé par la distillation de 1 litre après passage de dix-neuf fractions de 50 centimètres cubes, comme dans les expériences précédemment décrites. Ce résidu est celui de la réduction au $\frac{1}{20}$ du volume de vin. Pour quelques-uns, j'ai continué la dessiccation jusqu'au bout, c'est-à-dire jusqu'à l'extraction complète des parties volatiles dans un vide de 70 centimètres et à la température maximum de + 60°. Ces vins sont marqués d'un astérisque.

VINS DE CHAMPAGNE.

	Ammoniaque H^3Az par litre	
	dans le vin.	dans le résidu.
Aï (1874)	gr 0,04643	0,03729
Bouzy (1874)	0,02551	0,01846
Mesnil (1875)	0,02894	0,02104
Pierry (1875)	0,06117	0,05225
Rilly (1874)	0,08333	0,05372
Verzenay (1874)	0,09760	0,06214

VINS DE BOURGOGNE.

Beaune	0,08816	0,06712
Montrachet	0,07904	0,06108
Corton	0,09227	0,06975
Clos Vougeot	0,08719	0,06903
Chambertin	0,08485	0,07135
Id.		0,07036*

[redacted]

VINS DE BORDEAUX.

	Ammoniaque H^3Az par litre	
	dans le vin.	dans le résidu.
	gr	
Château Laffitte........	0,0471	0,0326
Id. Margaux......	0,0509	0,0397
Id. Latour.......	0,0526	0,0442
Id.	0,0297	0,0203
Graves.............	0,0316	0,0225
Sauterne.............	0,0308	0,0269

VINS DU LANGUEDOC.

Narbonne.............	0,0762	0,0582
Frontignan (Muscat)...	0,0284	0,0213

VINS ÉTRANGERS.

Madère.............	0,0197	0,0162
Alicante............	0,0174	0,0136
Porto...............	0,0263	0,0207
Marsala.............	0,0185	0,0129
Vin du Rhin........	0,1187	0,0815

L'ammoniaque des vins provient-il uniquement des sels ammoniacaux formés pendant le cours de la végétation ou pendant la fermentation, vive ou lente, des moûts de raisin?

J'ai essayé de résoudre la question et je me suis appliqué à produire la fermentation dans les circonstances les plus favorables au bon développement de l'alcool. Du raisin noir (pineau), très-sain, a été pressé dans un linge et le moût soumis de suite à la distillation avec un léger excès de soude caustique. Une autre partie du même moût, placée

dans une étuve, a fermenté rapidement de $+26^{\circ}$ à $+32^{\circ}$ (52 heures). Le vin filtré sur un grand filtre, lavé à l'eau acidulée, puis à l'eau pure, a été soumis à la distillation, comme le moût, avec un excès de soude. On obtient ainsi :

Dans 1 litre de moût.	Dans le vin de 1 litre de moût.
$0^{gr},00604$	$0^{gr},01883$

Vins de betterave. — Ces vins donnent des résultats plus variables que ceux des vins de vigne. Préparés avec des racines bien conservées, bien saines, ils donnent peu d'ammoniaque; c'est ce qui a lieu, presque toujours, dans les premiers temps après la récolte. Les vins des derniers mois, faits avec des betteraves plus ou moins altérées, présentent des quantités d'alcalis volatils beaucoup plus grandes.

			gr
Vin de betterave	1869	Octobre.......	0,0264
	»	Décembre	0,1212
	1870	Mars..........	0,2085
Id.	1872	Septembre.....	0,0483
	»	Novembre.	0,1346
	1873	Février	0,2419
Id.	1874	Octobre	0,1666
	»	Décembre	0,2064
	1875	Février......	0,3127
Id.	1875	Octobre.......	0,0814
	1876	Avril.........	0,3119

Le minimum 264 diffère du maximum 3127 comme 1 de 11,84.

Vins de mélasses. — Ils contiennent beaucoup plus d'ammoniaque, et d'autres alcalis volatils que les vins de betterave, et surtout ceux de vigne. Ils sont à peu près

[redacted]

chargés au même degré que les vins de betteraves altérées. Voici les résultats obtenus :

		H^3Az par litre.
		gr
Vins de mélasses du Nord..	1869........	0,2643
	1875 A......	0,2788
	1875 B......	0,2902
Id. de l'Aisne...	1867........	0,1906
	1869........	0,2897
Id. de tout pays.	1864........	0,2921
	1869........	0,2637
	1875........	0,3118

Toute l'alcalinité du liquide est calculée en H^3Az ; mais elle est loin de dépendre uniquement de l'alcali simple : l'odeur caractéristique du produit de distillation, avec un excès de soude caustique, avertit clairement de la présence d'autres alcalis ; et si, après neutralisation de ce produit par l'acide sulfurique, on fait évaporer, avec addition de chlorure de platine et d'un peu d'acide chlorhydrique, on obtient des chlorures doubles faciles à distinguer du chlorure ammoniacal. Je donnerai des détails sur ce point dans un autre Mémoire. En ce moment, il suffit de demander l'attention pour ce fait et d'en tirer les conséquences relatives à la mesure de l'alcool.

Un grand nombre d'alcalis volatils ont des densités inférieures à 1. Ces alcalis peuvent avoir la même influence que l'ammoniaque ou à peu près. Cette influence est très-sensible dans les analyses des vins de betteraves ou de mélasses ; on le comprend sans peine, d'après les nombres qu'on vient de lire et qui se rapportent à un mélange d'alcalis parmi lesquels l'ammoniaque tient de beaucoup la plus grande place.

Il résulte de la présence de l'ammoniaque et des alcalis volatils dans le liquide hydro-alcoolique obtenu avec de

la soude, une obligation stricte pour le chimiste, celle de redistiller une seconde fois, en pareil cas, ce premier liquide, plus ou moins chargé d'ammoniaque, avec un léger excès d'acide sulfurique.

Dans ces conditions, et seulement par elles, on peut obtenir le titre très-exact du liquide spiritueux en alcool.

L'addition d'un alcali au vin a cet avantage d'enlever tous les acides volatils, y compris l'acide carbonique, et de faire disparaître à la fois l'influence de ce composé, comme acide et comme modificateur de la viscosité du liquide hydro-alcoolique.

De tout ce qui précède résulte une conséquence indiscutable.

La distillation peut donner un bon moyen d'analyse des liquides spiritueux : vins, eaux-de-vie, esprits de toute nature. Il faut seulement ne plus se contenter d'une seule distillation du liquide spiritueux en nature, comme le faisait Gay-Lussac ; il est nécessaire, comme le démontre ce présent Mémoire, de faire deux distillations, l'une avec le vin neutralisé par un alcali, l'autre avec le produit très-légèrement acidulé. On obtient ainsi un liquide hydro-alcoolique pur, où tout l'alcool du liquide spiritueux est rigoureusement contenu, de manière à permettre une mesure exacte de sa richesse, à $\frac{1}{1000}$ du nombre qui l'exprime. On peut éviter l'inconvénient de la deuxième distillation et se borner à la première, et cependant faire l'évaluation de la richesse alcoolique dans le produit de distillation à $\frac{1}{2}$ centième près de son chiffre.

Le liquide hydro-alcoolique fourni par distillation ne peut être obtenu pur et contenant tout l'alcool sans remplir avec soin, pour sa préparation, les trois conditions suivantes :

1° Distillation à moitié, au moins, du liquide spiritueux

soumis à l'analyse, après transformation, s'il est nécessaire, en liquide à 0,15 d'alcool au plus. Cette transformation est facile et prompte; elle se réduit à une addition d'eau soigneusement mesurée. Une eau-de-vie à 0,60, additionnée de 3 volumes d'eau, forme un liquide à + 0,15 (contraction négligée). Un esprit à 0,90, additionné de 8 volumes d'eau, produit 9 volumes à 0,10; avec 5 volumes d'eau, il en produit 6 à 0,15, etc. Dans le premier cas, le nombre obtenu pour la richesse du produit de distillation à moitié doit être multiplié par $\frac{4}{2}$ ou par 2; dans le deuxième cas, par $\frac{9}{2}$ ou 4,5; dans le troisième cas, par $\frac{6}{2}$ ou par 3.

J'ai dit que la distillation doit être faite à moitié au moins. On voit, en effet, par les exemples cités dans ce Mémoire, que parfois douze fractions ont été nécessaires au lieu de dix sur vingt (16, 17 degrés, etc.). Il faut aller jusque-là quand le liquide spiritueux est acide et riche en alcool. On devra toujours, en pareil cas, recueillir $\frac{6}{10}$ du volume liquide pour éviter toute erreur.

2° Élimination complète des acides volatils acétique, et autres. Cette élimination est complète quand on neutralise le liquide spiritueux par un alcali fixe : potasse, soude, chaux, baryte. Un léger excès d'alcali est nécessaire et, sous ce rapport, la chaux est d'un usage commode, un excès assez fort n'étant, en réalité, qu'un excès faible en raison du peu de solubilité de cet alcali.

3° Élimination complète des alcalis volatils : ammoniaque simple ou ammoniaques composées, ou autres alcalis. Ces corps, dégagés dans la distillation précédente par l'action de l'alcali fixe, doivent être éliminés par une seconde distillation avec un acide fixe. Cette seconde distillation n'est pourtant, il faut le dire, presque jamais nécessaire; on examine le produit de la première distillation : s'il ne faut qu'une goutte d'acide sulfurique (dit *normal*, ou très-peu différent, à 98 grammes par litre), on

peut ne pas aller plus loin. C'est seulement dans le cas où la quantité d'acide nécessaire à la neutralisation est plus grande que l'élimination des alcalis volatils est utile et nécessite une seconde distillation.

En somme, les trois conditions peuvent être facilement remplies. Distiller le liquide spiritueux jusqu'à moitié de son volume, avec un léger excès d'un alcali caustique fixe, est une opération toute simple et pour laquelle chimistes et commerçants n'ont plus d'étude à faire. Le liquide hydro-alcoolique fourni par la première distillation est souvent assez pur, assez complétement exempt d'ammoniaque, ou d'alcalis volatils, pour donner immédiatement le résultat cherché, la richesse alcoolique du liquide spiritueux examiné.

Mais lorsque le liquide de première distillation contient une proportion sensible d'alcalis volatils, une deuxième distillation doit être faite dans le même appareil, où l'on remet ce liquide additionné d'un léger excès d'acide sulfurique pur. On prolonge l'opération jusqu'à la récupération complète de la partie alcoolique, c'est-à-dire jusqu'à l'évaporation complète ou presque complète du liquide hydro-alcoolique, par exemple, jusqu'à la formation des cristaux de sulfate d'ammoniaque dans le résidu de la distillation.

Il peut être utile de citer un exemple d'opération complète :

1000 centimètres cubes d'un vin de Champagne additionnés d'un petit excès de soude caustique ont donné 600 centimètres cubes de liquide hydro-alcoolique faiblement ammoniacal, marquant, à $+15^\circ$, $21^c,15$ [1] à l'alcoomètre. Ces 600 centimètres cubes distillés, avec quelques gouttes d'acide sulfurique (98 gram-

---

[1] A la loupe on peut facilement apprécier le demi-dixième sur un bon instrument.

mes dans 1000 centimètres cubes) ont donné 500 centimètres cubes marquant, à + 15°, 25^c,40.

21^c,15 dans	600^{cc}	représentent	12^c,69,
25,40 »	500	»	12,70.

Pour obtenir cette précision, il faut refroidir les 600 centimètres cubes obtenus à une température plus haute que 15 degrés (je suppose) et compléter le volume 600 par l'addition de la petite quantité d'eau nécessaire. On prend le titre au moyen de l'alcoomètre dans le vase même (gradué à 600 centimètres cubes); si la température est inférieure à + 15°, on recueille un peu moins de 600, par exemple 590; on réchauffe à + 15°, ce qui dilate le liquide à 596, 597, et l'on complète 600 centimètres cubes par de l'eau pure.

On agit de même pour les 500 centimètres cubes.

Lorsqu'on sait d'avance la nécessité de la seconde distillation, on peut gagner un peu de temps en recueillant de la première environ 600 centimètres cubes, neutralisant ce premier liquide coloré par quelques gouttes de tournesol, avec un peu d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ et distillant de suite à 400 centimètres cubes, ou, pour plus de sûreté, jusqu'à 500, en prenant les précautions dont il vient d'être parlé.

L'analyse d'un liquide hydro-alcoolique n'exige pas, pour la mesure de l'alcool (soit par la densité, soit par les alcoomètres), un volume de 500 centimètres cubes, c'est-à-dire la distillation de 1 litre ou 1000 centimètres cubes du liquide spiritueux. Il suffit parfaitement de 100 centimètres cubes du liquide hydro-alcoolique, ou de la distillation de 200 centimètres cubes de vin (ou de la quantité de liquide spiritueux nécessaire pour produire 200 centimètres cubes à 10-15 centièmes d'alcool), même dans le cas de la mesure par les alcoomètres. Lorsque la première distillation peut suffire, on recueille 100 ou 120 centimètres cubes

de liquide distillé. Si ce premier liquide est sensiblement ammoniacal, on ajoute les quelques gouttes d'acide sulfurique dont on ne peut craindre un léger excès, puis 20 ou 25 centimètres cubes d'eau, et l'on fait la deuxième distillation à 100 centimètres cubes.

L'alcool est concentré tout entier dans ces 100 centimètres cubes du liquide définitif, sans aucune perte, si l'on a bien rempli toutes les conditions, entre autres celle d'une fermeture exacte du récipient, dont j'ai donné le détail en décrivant mon appareil de recherches. On divise par 2 la richesse indiquée dans ce liquide, par l'alcoomètre, pour connaître la vraie richesse du liquide spiritueux : l'erreur sur le nombre de cette dernière est moitié de celle qu'on peut commettre sur la richesse des 100 centimètres cubes de liquide hydro-alcoolique pur, et avec un bon instrument il est facile de rester sûrement au-dessous de $\frac{1}{2}$ centième de ce nombre.

Je propose donc de conserver pour l'analyse des liquides spiritueux la méthode de distillation. Mais, au lieu de s'en tenir, comme Gay-Lussac, à la distillation simple du vin en nature, distillation qui, au temps de cet illustre chimiste, pouvait suffire, parce qu'elle fournissait une précision déjà grande, reconnue par lui et confirmée de la manière la plus formelle par les expériences décrites dans le présent Mémoire, je propose de faire une distillation double au besoin; d'abord celle du *vin* neutralisé dans cette première opération par un alcali, et ensuite, dans la seconde opération, celle du liquide hydro-alcoolique de la première neutralisé par un petit excès d'acide fixe (sulfurique, phosphorique, etc.).

L'appareil serait très-simple. Ce serait celui dont j'ai fait usage pour mes recherches, modifié de façon à rendre son emploi le plus pratique possible.

On mesure, en deux fois, 200 centimètres cubes du *liquide à analyser* dans l'éprouvette MR (*fig.* 2), ou dans

une fiole de contenance bien égale, et autant que possible, température de + 15°; on verse 200 centimètres cubes à la dans le ballon de verre B [1], où on les neutralise par de la soude (ou de la potasse caustique, de la chaux, de la baryte, un alcali fixe), dont il est bon d'ajouter un petit excès, en ayant soin de rincer l'éprouvette avec une petite cuil-

Fig. 2.



lerée d'eau et d'ajouter ce rinçage dans le ballon B pour ne rien perdre. Cela fait, on ajuste au col du ballon un tube d'étain pur contourné, muni de deux boules P près de son orifice C et dont l'extrémité D pénètre dans un condenseur NN'; on chauffe le liquide spiritueux dans le ballon au moyen d'une lampe à alcool (méthylène, gaz, etc.) dont la flamme V, retenue par l'anneau métallique H, ne

(1) On peut faire usage d'une petite chaudière en cuivre étamé.

peut chauffer le verre au-dessus du liquide, ce qui briserait le ballon. Les vapeurs sont ramenées à l'état liquide dans le condenseur et coulent, *sans aucune évaporation,* par le tube ER dans l'éprouvette M, où on les reçoit jusqu'à ce que leur produit atteigne le niveau R, c'est-à-dire jusqu'à ce que le volume du liquide hydro-alcoolique pur fourni par leur distillation arrive à 100 centimètres cubes, moitié du volume du liquide spiritueux.

On peut ne jamais dépasser ces 100 centimètres cubes quand le liquide spiritueux a été neutralisé par la soude : la liqueur chargée d'acétate et autres sels de soude laisse échapper bien complétement l'alcool, pourvu que sa teneur alcoolique ne dépasse pas 15 à 16 pour 100 de son volume.

La condensation des vapeurs est obtenue en remplissant d'eau fraîche le seau NN', dans lequel est logé le serpentin condenseur (en étain pur); on verse l'eau par l'entonnoir N, dont la douille est un tube plongeant au fond du seau. On peut la renouveler en continuant de la verser dans cet entonnoir, parce que la partie échauffée, toujours surnageante, coule par le tube de trop-plein ZN' et sort en N dans un flacon F (une carafe ou tout autre récipient, que l'eau chaude ne puisse casser aisément). Le liquide hydro-alcoolique coule par le tube L, qui peut être en deux morceaux reliés par un bout de caoutchouc, et qui traverse le bouchon, aussi de caoutchouc, fermant l'éprouvette MR. Ce bouchon porte un petit tube d'étain recourbé K pour laisser dégager l'air.

Aussitôt que le liquide reçu en M approche du niveau R, on se tient prêt à détacher l'éprouvette, ce qu'on fait lorsque les 100 centimètres cubes sont exactement remplis ; on souffle la lampe V, on la ferme avec son bouchon V' et la distillation est terminée.

En somme, la pratique de ma méthode diffère très-peu de celle de Gay-Lussac : on distille 200 centimètres cubes

Fig. 3.

au lieu de 300. Le liquide spiritueux est toujours ramené à 10 ou 15 centièmes, et l'on distille à moitié au lieu de distiller au tiers. Le liquide spiritueux n'est plus soumis à la distillation en nature, mais après une neutralisation par un alcali fixe mis en petit excès. La distillation est doublée dans les cas, heureusement rares, où le produit de la première opération renferme une quantité appréciable d'alcalis volatils. On se renseigne à l'égard de ces corps en versant 2 ou 3 gouttes de tournesol dans le liquide hydro-alcoolique de la première distillation et, goutte à goutte, de l'acide sulfurique dit *normal* (ou celui qui en diffère très-peu, à 98 grammes dans 1000 centimètres cubes). S'il faut plus d'une goutte de cet acide pour rougir le tournesol, on distille cette première liqueur ainsi rendue acide; et, après la seconde distillation à 100 centimètres cubes, le deuxième liquide hydro-alcoolique est pur. Sa richesse alcoolique peut être mesurée, avec précision et sécurité, par les alcoomètres ou la densité; la sécurité dans ma méthode est complète, parce que l'alcool est recueilli dans un vase fermé où ne peut se produire d'évaporation quand les premières gouttes distillées, très-alcooliques, viennent au bas du serpentin.

Aucune méthode ne peut, jusqu'à présent, surpasser en précision, ni même égaler la distillation des liquides spiritueux ainsi modifiée.

L'Académie me permettra de dire que

la méthode de Vidal-Malligand est très-certainement inférieure. Cette méthode, recommandée par le Rapport de MM. le baron Thenard, Desains et Dumas, comme supérieure à la distillation simple de Gay-Lussac, ne donne pas des résultats aussi précis que la distillation avec neutralisation par les alcalis d'abord, doublée au besoin d'une autre distillation du premier liquide hydro-alcoolique neutralisé par un acide fixe.

L'appareil Vidal-Malligand ne peut inspirer la confiance dont la méthode est digne en elle-même. La construction de l'échelle divisée (M. Salleron en a déjà fait la remarque) laisse beaucoup à désirer; je ne parlerais pas de cette particularité si le constructeur la reconnaissait défectueuse et ses défauts accidentels; mais, malheureusement, elle est ainsi construite par une décision expresse fondée sur les résultats d'observation tenus pour exacts. J'ai vu trois appareils et tous trois présentaient la même irrégularité. Voici les mesures que j'ai relevées avec soin sur le numéro 154 dont j'ai fait usage, en dixièmes de millimètre (voir *fig.* 3).

Il est facile de voir combien une telle division est irrégulière.

Je ne surprendrai personne en disant que les indications d'un tel instrument ne s'accordent pas avec celles de l'alcoomètre employé pour les liquides hydro-alcooliques purs, fournis par ma méthode, et ramenés à + 15° (par de l'eau froide) pour éviter toute correction. Voici les résultats observés :

...néros ... ce ...oire.	Espèce du vin ou spiritueux.	Méthode Maumené.	Ébullioscope Vidal-Malligand.	
......	Vin rouge, Carcassonne	9,62	9,95	+0,33
......	Id. Chagny	10,76	11,25	+0,49
......	Id. Podensac	9,88	9,55	—0,33
......	Id. commerce (Paris)	10,42	10,05	—0,37
......	Id. Chagny gelé	12,25	11,70	—0,55
......	Vin blanc, *commerce* (Paris)	10,14	10,45	+0,31

Numéros de ce Mémoire.	Espèce du vin ou spiritueux.	Méthode Maumené.	Ébullioscope Vidal-Malligand.	
7........	Id. Chablis..............	10,41	10,40	+
8........	Id. Chablis oxydé	7,82	7,95	+
9........	Id. Bouzy	12,72	18,10	+
10........	Id. Verzenay........... .	11,74	11,15	—
11........	Id. Rilly............... .	11,51	11,00	—
12........	Liquide hydro-alcoolique....	10,12	9,75	—
13........	Id.	20	20,65	+
14........	Id.	25	24,10	—
15........	Id.	30	30,60 (15,30×2)	+
16........	Id. et vin....	13,94	13,50	—
17........	Id.	10,22	10,00	—
18........	Id.	20,04	20,50	+
		30,08	30,60 (15,30×2)	+
19........	Vin de mélasse..................	6,24	5,30	—
20........	Id.	10,06	10,00	—

Les différences varient de — 0,06 à — 0,94 et de + 0,09 à + 0,65.

La méthode Maumené conserve un grand avantage. Elle ne demande pas plus de temps, en général, que la distillation simple, puisque la distillation du liquide spiritueux neutralisé par un alcali suffit presque toujours. La méthode de l'ébullioscope exige toujours deux opérations pour chaque analyse, et elle laisse toujours une plus ou moins grande incertitude ; car la pression atmosphérique change assez souvent dans l'intervalle des deux opérations et déplace le zéro de l'instrument.

Les vins ou spiritueux ont leur richesse comprise entre 8 et 15 centièmes, ou peuvent être ramenés entre ces limites par une addition d'eau de volume connu. L'alcoomètre peut être construit pour indiquer seulement les degrés correspondant à ces richesses, c'est-à-dire 16 à 30 degrés. Chaque degré peut atteindre une longueur de 8 à 10 millimètres et donner sans peine le vingtième de degré à la lecture. Il n'y a pas de transaction commerciale pour laquelle cette précision doive être surpassée. Il est rare, même dans les études chimiques, d'avoir besoin d'une plus grande exactitude.

DE LA RHODÉINE,

PAR M. LE PROFESSEUR E. JACQUEMIN.

La réaction classique de l'hypochlorite de chaux sur l'aniline, connue depuis la découverte de cet alcaloïde, ne dépasse pas, comme sensibilité, $\frac{1}{6000}$ d'après Dragendorff. J'ai pu reculer la limite de sensibilité en me servant de l'hypochlorite de soude, et démontrer, il y a deux ans [1], que 1 gramme d'aniline colore par ce réactif 10 litres d'eau.

Lorsque l'aniline ou ses sels sont à un état de dilution plus considérable, soit 0,01 sur 200 grammes d'eau, les hypochlorites ne donnent plus qu'une teinte légèrement brune, sans caractère; et, quand ce centigramme d'aniline est dissous dans 500 centimètres cubes d'eau, les mêmes agents chimiques, à la même dose de 10 à 15 gouttes, ne produisent aucun effet visible : l'eau conserve sa limpidité et reste parfaitement transparente.

Mais, lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution très-étendue de sulfure ammonique (une goutte sur 30 centimètres cubes d'eau), on voit se développer une magnifique coloration rose plus ou moins foncée, suivant le degré de dilution de l'aniline.

Cette coloration est encore très-manifeste dans une eau qui ne renferme que 4 milligrammes d'aniline par litre; 1 gramme d'aniline, par l'effet de l'hypochlorite de soude et d'un sulfure alcalin, colore en rose 250 000 grammes d'eau ou 250 litres, et que, par conséquent, la sensibilité atteint $\frac{1}{250000}$.

La nuance de ce nouveau dérivé de l'aniline ne peut être

---

(1) *Recherche analytique et toxicologique de l'aniline* (*Journal de Pharmacie et de Chimie*; 1874. — *Revue médicale de l'Est*, etc.)

comparée qu'à celle de la rose : de là le nom de *rhodéine* que je propose pour le désigner. La rhodéine est très-fugace, et disparaît presque instantanément quand on ajoute un excès de sulfure. L'eau chlorée en produit peut-être parce qu'elle renferme un peu d'acide hypochloreux ; mais son action n'est pas comparable à celle d'un hypochlorite. Les oxydants directs ne conduisent point à ce résultat : ainsi, quand on fait virer du sulfate d'aniline au pourpre par l'acide plombique, l'addition d'un sulfure ne donne qu'un précipité violet brun. L'hypobromite possède une action bien différente de celle de l'hypochlorite.

Les sulfures ou polysulfures ont seuls le privilége de produire la rhodéine en agissant sur l'aniline préalablement transformée par l'hypochlorite : un sulfite ou un hyposulfite ne donnent rien.

L'aniline seule fournit la rhodéine ; la diphénylamine, la toluidine, traitées successivement par l'hypochlorite de soude et le sulfure ammonique ne produisent rien de semblable.

REMARQUE SUR LES PROCÉDÉS DE DOSAGE DU SULFURE DE CARBONE DANS LES SULFOCARBONATES ALCALINS ;

PAR MM. DELACHANAL ET MERMET.

En décrivant un procédé qu'ils proposent pour l'analyse des sulfocarbonates, MM. Bertrand et Finot nous ont adressé quelques critiques qui ne sont pas fondées. Ces messieurs n'ont pas compris que nous n'avions pas en vue une méthode analytique, mais seulement un procédé d'essai.

Dans notre procédé, fondé sur la décomposition par la chaleur du sulfocarbonate de plomb, l'acide acétique est em-

ployé seulement pour favoriser la séparation du précipité et sa dissociation. MM. Bertrand et Finot supposent que nous plaçons l'acide sulfurique destiné à retenir l'eau dans un *ballon*, et l'huile destinée à recueillir ce sulfure de carbone dans un tube. La figure qui accompagne la Note publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, etc., montre que ce tube et ce ballon sont les excellents flacons de M. Cloëz, qui nous ont permis de faire les pesées avec de petites balances qui se trouvent partout.

Dans notre méthode, le sulfure de carbone n'est pas absolument absorbé par l'emploi d'un seul *tube* à huile; cela est vrai, mais nous le savions bien. L'industrie des sulfocarbonates réclamait un procédé de dosage rapide et suffisamment pratique, de nature à être employé par des personnes ayant à peine quelque habitude des manipulations. De nombreux et rapides dosages ont été faits sous nos yeux avec succès par des personnes peu expérimentées. A l'égard de la perte possible en sulfure de carbone, nous indiquons comme limite d'exactitude $\frac{1}{2}$ pour 100, en ajoutant que, pour une absorption plus complète, on remplacerait l'huile par une solution alcoolique de potasse, précaution *inutile* lorsqu'il s'agit d'une analyse industrielle.

Ce n'est qu'après de longs essais, souvent infructueux, que nous avons donné la préférence à la destruction par la chaleur du sulfocarbonate de plomb qui fournit du sulfure de carbone pur.

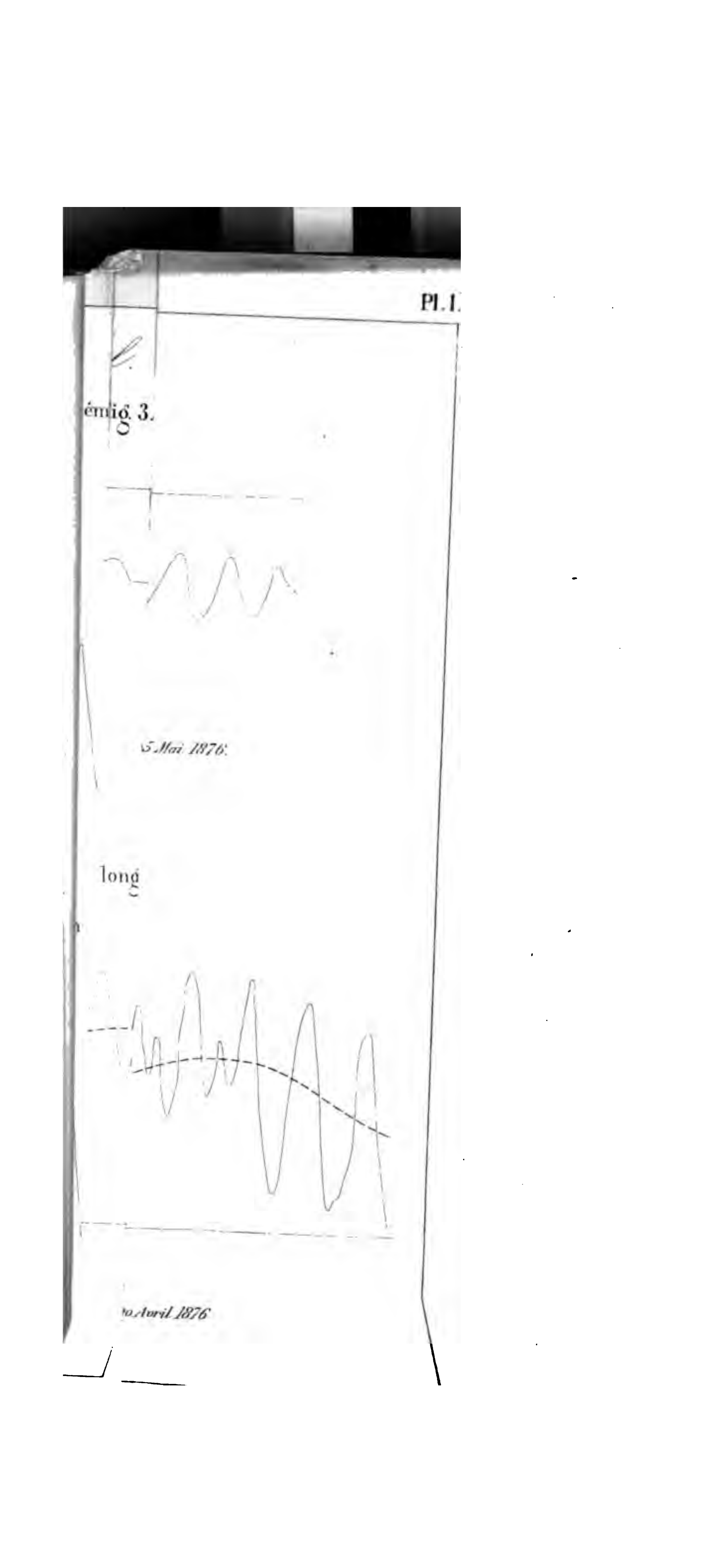
TABLE DES MATIÈRES,

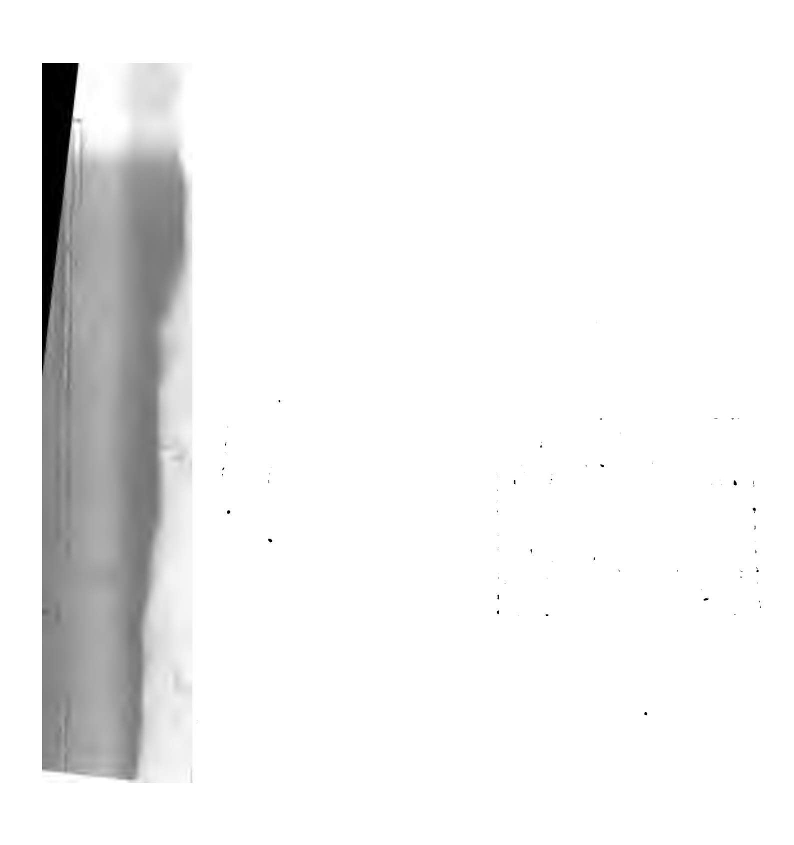
TOME IX (5e SÉRIE).

PLANCHES.

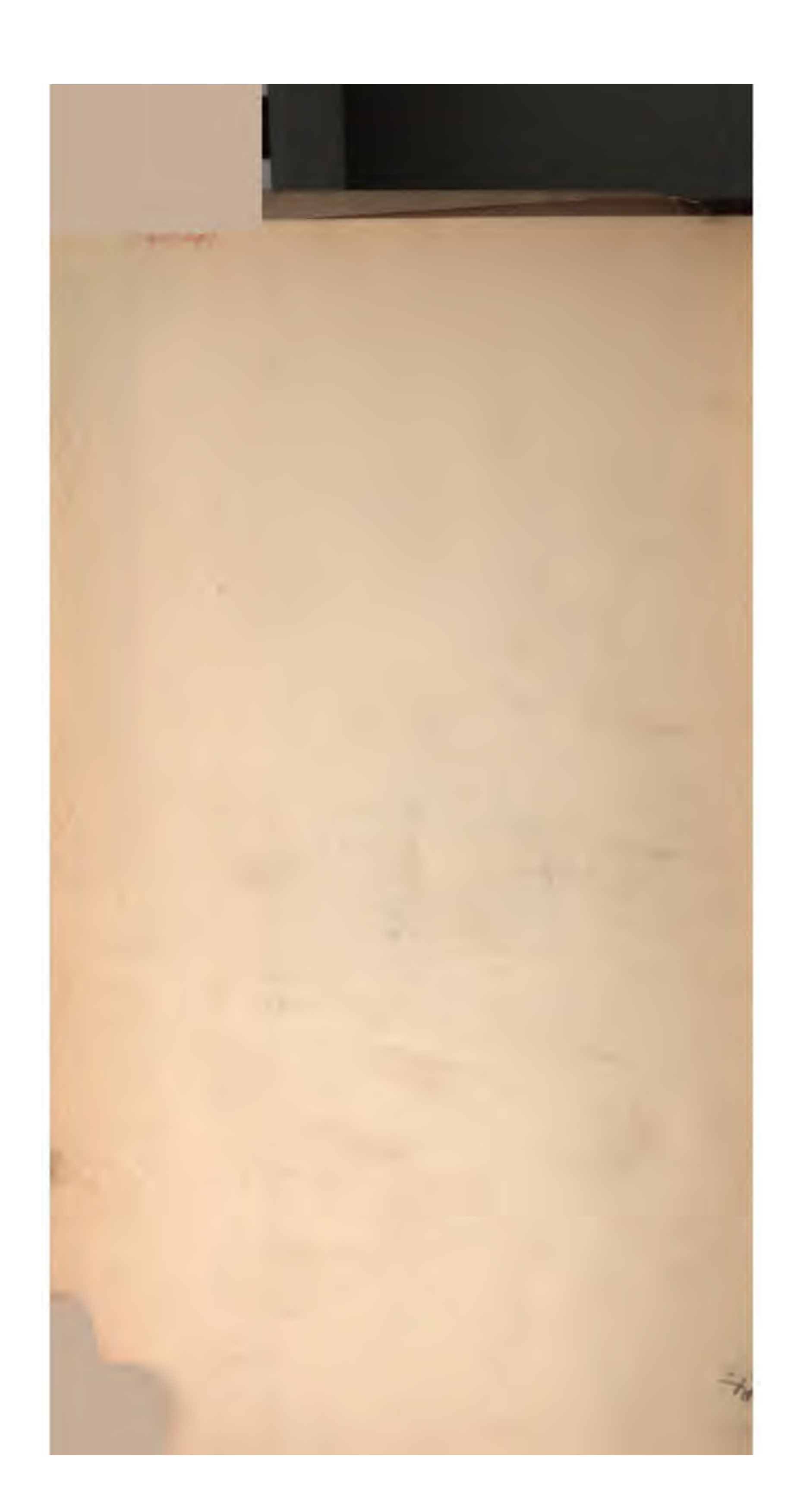
FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME IX (5e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.


Pl. 1.
émig. 3.
5 Mai 1876.
long
0 Avril 1876









[redacted]



